E 1446
66
Veggeszet

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

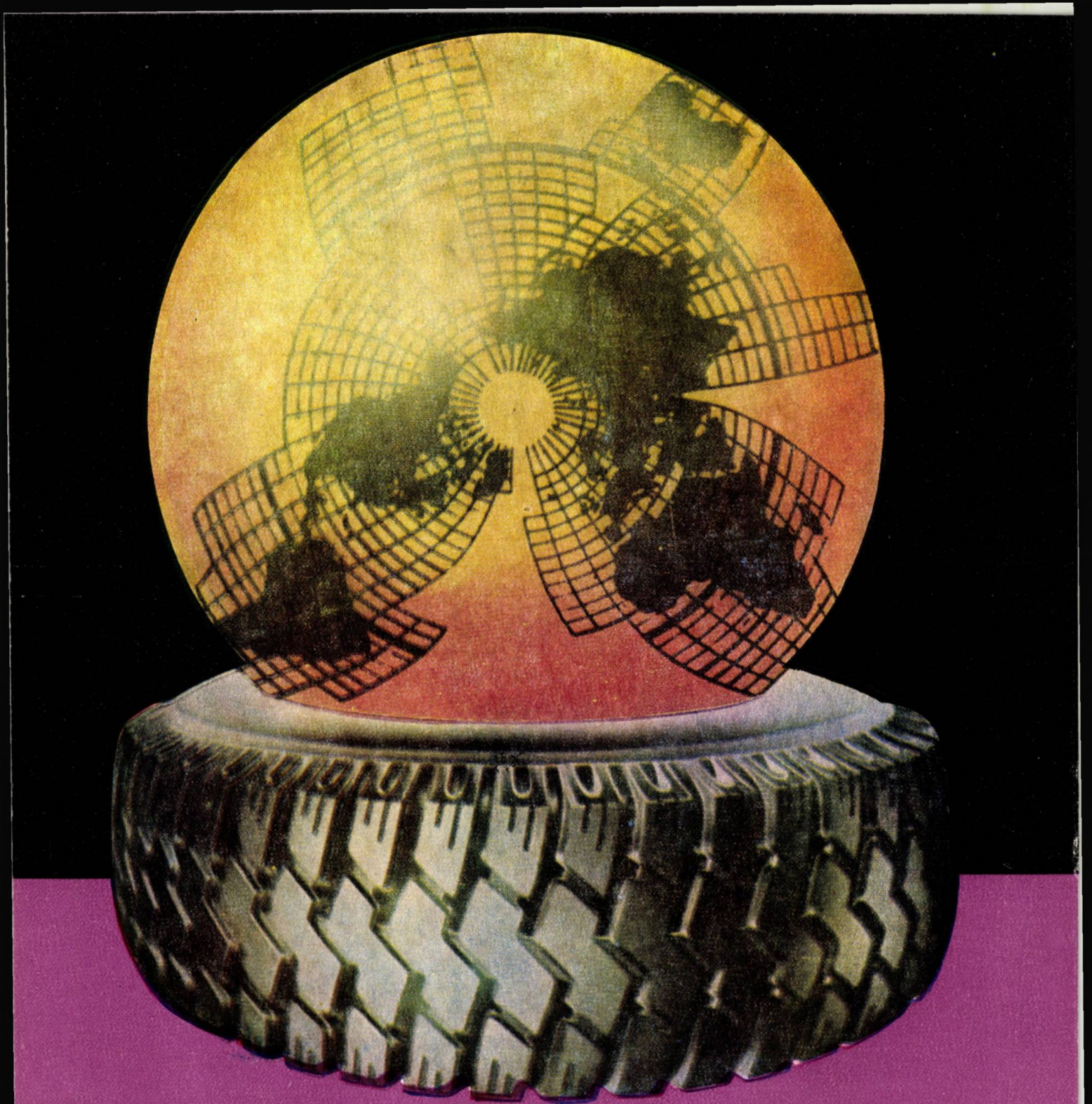
ianuarie 1984
vol. 35 pag, 1—96
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (1) 1—96 (1984)

1

REFERÁLVA

EPOCA NICOLAE CEAUȘESCU —

perioada cea mai bogată în înfăptuiri din întreaga istorie a industriei chimice românești



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49 50 40, 49 50 10

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

ianuarie 1984
vol. 35 pag. 1—96
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (1) 1—96 (1984)

1

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Epoca Nicolae Ceauşescu — perioada cea mai bogată în înfăptuiri din întreaga istorie a industriei chimice româneşti 5

M. IOVU şi G. MARINESCU

Policetoeteri. Produse de policondensare ale 4,4′-bis(cloracetil)bifenilului cu bisfenoli 9

N. BĂRBULESCU, C. V. CULIC, M. GHICA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, L. HARLES, M. PETCU, A. SÎNTĂMĂRIAN, V. TUDOSESCU, E. BRAD şi M. GRIGORESCU

Derivaţi ai 8-hidroxichinolinei cu acţiune pesticidă 15

G. GHERASIM şi I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina. I. Studiul structurii 1,2-bis-(3-carboxiacriloil)hidrazinei şi al comportării faţă de *n*-butilamină 24

R. VÎLCU şi Z. CENUŞE

Calcularea coeficienţilor de activitate în sistemele benzen-alcooli butilici cu ajutorul ecuaţiei UNIFAC 29

A. BĂRBAT

Cercetări de valorificare complexă a unor zăcăminte de tufuri vulcanice din R.S. România. I 33

A. IOVI, A. NIMARĂ, V. URDEA, E. PRINCZ, L. MARTONI, C. MATEESCU şi N. FRÎNCU

Studii asupra îngrăşămintelor complexe cu microclemente. I. Îngrăşăminte complexe cu zinc 39

G. SZÉKELY, M. VINCZE, M. BARTALIS şi O. NEGRU

Principii de calcul al reactoarelor gaz—lichid de tip D—RI pentru procese de polietoxilare 43

M. MANOLESCU, M. IONESCU, L. M. BĂLOIU, A. ANGELESCU şi S. CONSTANTINESCU

Identificarea prin cromatografie pe strat subţire a tipurilor de esteri fosforici etoxilaţi existenţi în produsele industriale 49

I. MUNTEAN, R. POPESCU, G. KALMUŢCHI O. POPESCU şi N. MOŞESCU

Caracteristici fizico-chimice ale unor uleiuri minerale 52

V. PAMFIL

Formule noi pentru factorii flanşelor 56

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VOLOŞNIC, F. MĂRGINEANU şi M. VICOL

Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. II 59

SCURTE COMUNICĂRI

L. BOTEZ şi I. PONORAN

Separarea şi identificarea clorurilor de trialchilacetat de alchilamoniu prin cromatografie în strat subţire 66

D. CIOBANU şi A. CECAL

Extracţia sinergică a unor metale cu ulei de tall şi piridină 68

● Cronică 4 ● Documentare 80 ● Din ţările socialiste 70 ● Noutăţi pe meridiane 71
● Recenzii 14, 23, 28, 55, 69

Index alfabetic pe anul 1983 89

Coperta: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea. Vedere parţială.

CONTENTS

* * *

The Epoch Nicolae Ceaușescu — the Period with the Most Achievements in the Whole History of the Romanian Chemical Industry 5

M. IOVU, G. MARINESCU

Polycetoethers. Polycondensation Products of 4,4′-bis(chloroacetyl)diphenyl with Bisphenols 9

N. BĂRBULESCU, C. V. CULIC, M. GHICA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, L. HARLES, M. PETCU, A. SÎNTĂMĂRIAN, V. TUDOSESCU, E. BRAD, M. GRIGORESCU

Derivates of 8-hydroxyquinoline with Pesticide Action 15

G. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(carboxyacryloil)hidrazine. I. Study of its Structure and of its Behaviour as Against *n*-butylamine 24

R. VÎLCU, Z. CENUȘE

Calculation of the Activity Coefficients in the Benzene-butyl Alcohols Systems by Means of the UNIFAC Equation 29

A. BĂRBAT

Complex Turning to Good Account of Some Volcanic Tuff in Romania. I 33

A. IOVI, A. NIMARĂ, V. URDEA, E. PRINCZ, L. MARTONI, C. MATEESCU, N. FRÎNCU

Complex Fertilizers with Microelements. I. Complex Fertilizers with Zinc 39

G. SZÉKELY, M. VINCZE, M. BARTALIS, O. NEGRU

Calculus Principles for the D Type Gas-liquid Reactors and for the Polyethoxilation Process 43

M. MANOLESCU, M. IONESCU, L. M. BĂLOIU, A. ANGELESCU, S. CONSTANTINESCU

Identificatin by Thin Layer Chromatography of the Types of Ethoxilated Phosphoric Esters Existing in Industrial Products 49

I. MUNTEAN, R. POPESCU, G. KALMUȚCHI, O. POPESCU, N. MOȘESCU

Physico-chemical Characteristics of Some Mineral Oils 52

V. PAMFIL

New Formulas for Flange Factors 56

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VOLOȘNIC, F. MĂRGINEANU, M. VICOL

Reductive Abiotic Fixation of Molecular Nitrogen. II 59

BRIEF REPORTS

L. BOTEZ, I. PONORAN

Separation and Identification of Trialkyl Ammonium Alkyl Acetate Chlorides in Thin Layer 66

D. CIOBANU, A. CECAL

Synergetic Extraction of Some Metals with Tall Oil and Piridine 68

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: The Cemical Plant Rîmnicu — Vîlcea. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Эпоха Николае Чаушеску — самый богатый достижениями период всей истории румынской химической промышленности 5

М. ИОВУ, Г. МАРИНЕСКУ

Поликетоэфиры. Продукты поликонденсации 4,45-бис (хлорацетил)-бифенила с бисфенолами. 9

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. В. КУЛИК, М. ГИКА, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, Л. ХАРЛЕС, М. ПЕТКУ, А. СИНТАМАРЬЯН, В. ТУДОСЕСКУ, Е. БРАД, М. ГРИГОРЕСКУ

Производные 8-гидроксихинолина с пестицидным действием 15

Г. ГЕРАСИМ, И. ЗУГРЭВЕСКУ

1,2-Бис(3-карбоксиакрилоил)гидразин. I. Изучение структуры 1,2-бис(3-карбоксиакрилоил)гидразина и поведения по отношению к н-бутиламину 24

Р. ВЫЛКУ, З. ЧЕНУШЕ

Расчет коэффициентов активности в системах бензол-бутиловые спирты с помощью уравнения 29

А. БЭРБАТ

Исследования по комплексному использованию некоторых залежей вулканического туфа из С. Р. Румынии. I. 33

А. ИОВИ, А. НИМАРЭ, В. УРДЕА, Е. ПРИНЦ, Л. МАРТОНИ, Г. МАТЕЕСКУ, Н. ФРЫНКУ

Изучение комплексных удобрений с микроэлементами. I. Комплексные удобрения с цинком 39

Г. СЕКЕЛИ, М. ВИНЦЕ, М. БАРТАЛИС, О. НЕГРУ

Принцип расчета реакторов газ-жидкость типа D-RI и для процессов полиэтоксилирования 43

М. МАНОЛЕСКУ, М. ИОНЕСКУ, Л. М. БЭЛОЮ, А. АНДЖЕЛЕСКУ, С. КОНСТАНТИНЕСКУ

Идентификация с помощью тонкослойной хроматографии этоксилированных фосфорных эфиров, содержащихся в промышленных продуктах 49

И. МУНТЯН, Р. ПОПЕСКУ, Г. КАЛЬМУЦКИ О. ПОПЕСКУ, Н. МОШЕСКУ

Физико-химические характеристики некоторых минеральных масел 52

В. ПАМФИЛ

Новые формулы для факторов флянцев 56

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

М. СТРЭЖЕСКУ, С. ЖЕЛЕРЮ, М. ВОЛОШНИК, Ф. МЭРДЖИНЯНУ, М. ВИКОЛ

Восстановительная, абиотическая фиксация молекулярного азота. II 59

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. БОТЕЗ, И. ПОНОРАН

Разделение и идентификация хлоридов триаалкилацетаталкиламмония с помощью тонкослойной хроматографии 66

Д. ЧОБАНУ, А. ЧЕКАЛ

Синергетическая экстракция некоторых металлов с помощью таллового масла и пиридина 68

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti Calea Plevnei nr. 139, 12—202, România
ОБЛОЖКА: Химический Комбинат Рымнику-Вылча. Частичны вид

INHALT

* * *

Epoche Nicolae Ceaușescu — die reichste Zeitperiode an Verwirklichungen aus der ganzen Geschichte der Rumänischen Industrie 5

M. IOVU, G. MARINESCU

Polycetoether. Polykondensationsprodukte des 4,4′-Bis(chloracetyl)biphenyls mit Bisphenolen 9

N. BĂRBULESCU, C. V. CULIC, M. GHICA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, L. HARLES, M. PETCU, A. SÎNTĂMĂRIAN, V. TUDOSESCU, E. BRAD, M. GRIGORESCU

8-Hydroxi-Chinoleinderivate mit pesticider Wirkung 15

G. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

1,2-Bis(3-Carboxyacryloyl)hydrazin. I. Untersuchung der Struktur des 1,2-Bis(3-Carboxyacryloyl)hydrazins und des Verhaltens bei dem *n*-Butylamin 24

R. VÎLCU, Z. CENUȘE

Berechnung mit Hilfe der UNIFAC-Gleichung der Wirkungskoeffizienten in den Benzol-Butylalkoholsystemen 29

A. BĂRBAT

Untersuchung der komplexen Verwertung einiger vulkanischer Tufferze aus der S.R. Rumänien. I 33

A. IOVI, A. NIMARĂ, V. UDREA, E. PRINCZ, L. MARTONI, C. MATEESCU, N. FRÎNCU

Betrachtungen der komplexen Dungemittel mit Spurenelementen. I. Komplexe Dungemittel mit Zinkinhalt 39

G. SZÉKELY, M. VINCZE, M. BARTALIS, O. NEGRU

Rechnungsprinzipien für Typ D-Gas-Flüssigkeitsreaktoren und für Polyetixilierungsprozesse 43

M. MANOLESCU, M. IONESCU, L. M. BĂLOIU, A. ANGELESCU, S. CONSTANTINESCU

Identifizierung durch Dünnschichtchromatographie der in den Industrieprodukten vorhandenen etoxilierten Phosphorethertypen 49

I. MUNTEAN, R. POPOESCU, G. KALMUȚCHI, O. POPESCU, N. MOȘESCU

Physikalisch-chemische Eigenschaften einiger Mineralöle 52

V. PAMFIL

Neue Formeln für die Flanschfaktoren 56

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VOLOȘNIC, F. MĂRGINEANU, M. VICOL

Reduktive abiotische Umlagerung des molekularen Stickstoffes. II 59

KURZBERICHTE

L. BOTEZ, I. PONORAN

Trennung und Identifizierung durch Dünnschichtchromatographie der Alkylammoniumtrialkylacetatchloride 66

D. CIOBANU, A. CECAL

Synergische Extraktion einiger Metalle mit Tallöl und Pyridin 68

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

TITELBILD: Chemisches Kombinat Rîmnicu-Vîlcea. Teilansicht

SOMMAIRE

* * *

Epoque Nicolae Ceaușescu — la plus riche période en réalisations de toute l'histoire de l' industrie chimique roumaine 5

M. IOVU, G. MARINESCU

Polycétoethers. Produits de polycondensation du 4,4′-bis (chloracétyle) biphényle avec les bisphénols 9

N. BĂRBULESCU, C. V. CULIC, M. GHICA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, L. HARLES, M. PETCU, A. SÎNTAMARIAN, V. TUDOSESCU, E. BRAD, M. GRIGORESCU

Dérivés de la 8-hydroxyquinoléine à action pesticide 15

G. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(carboxyacryloïl)hydrazine. I. Etude de la structure de la 1,2-bis(carboxyacryloïl)hydrazine et du comportement par rapport au *n*-butylamine 24

R. VÎLCU, Z. CENUȘE

Calcul des coefficients d'activité dans les systèmes benzène-alcools butyliques à l'aide de l'équation UNIFAC 29

A. BĂRBAT

Recherches de valorisation complexe de quelques gisements de tufs volcaniques de la R. S. de Roumanie. I 33

A. IOVI, A. NIMARĂ, V. UDREA, E. PRINCZ, L. MARTONI, C. MATEESCU, N. FRÎNCU

Étude sur les engrais complexes à microélements. I. Engrais complexes à zinc 39

G. SZÉKELY, M. VINCZE, M. BARTALIS, O. NEGRU

Principes de calcul des réacteurs gaz-liquide de type D pour processus de polyéthyxylation 43

M. MANOLESCU, M. IONESCU, L. M. BĂLOIU, A. ANGELESCU, S. CONSTANTINESCU

Identification par chromatographie à couche mince des types d'esthers phosphoriques ethoxylés existents dans les produits industriels 49

I. MUNTEAN, R. POPOESCU, G. KALMUȚCHI, O. POPESCU, N. MOȘESCU

Caractéristiques physico-chimiques de quelques huiles minérales 52

V. PAMFIL

Formules nouvelles pour les facteurs des brides 56

ACTUALITE SCIENTIFIQUE

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VOLOȘNIC, F. MĂRGINEANU, M. VICOL

Fixation réductive, abiotique de l'azote moléculaire. II 59

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. BOTEZ, I. PONORAN

Séparation et identification des chlorures de trialkyleacétate d'alkyleammonium par chromatographie en couche mince 66

D. CIOBANU, A. CECAL

Extraction sinergique de quelques métaux à l'huile de tall et pyridine 68

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

LA COUVERTURE: Combinat Chimique Rîmnicu-Vîlcea. Vue partielle

CRONICĂ

A 2-a Conferință națională de cibernetică

În perioada 5—8 octombrie 1983, s-a desfășurat la București Conferința națională de cibernetică, dedicată alinierii acestei științe la efortul întregului popor în slujba dezvoltării economico-sociale a țării. Conferința a fost organizată de Academia Republicii Socialiste România — Comisia de cibernetică, Academia de Studii Economice — Catedra de cibernetică economică și Institutul Central pentru Conducere și Informatică. Au participat specialiști din diferite domenii, academicieni, membri corespondenți ai Academiei R.S.R., rectori, profesori, cadre didactice din institute de învățământ superior, specialiști din toate domeniile economico-productive, ingineri, matematicieni, economiști, biologi, medici etc. din toată țara.

În cadrul acestei manifestări au avut loc două ședințe plenare și 45 ședințe pe secțiuni.

Referatele prezentate în ședința plenară de deschidere au avut un rol deosebit în orientarea participanților asupra principalelor direcții de evoluție a cibernetici în contextul actual al dezvoltării economico-sociale a României. A fost evidențiat rolul esențial al conducătorului partidului și statului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, la dezvoltarea cibernetici ca știință și complex de metode și tehnici economico-productive.

Din ședințele pe cele 11 secțiuni, pentru industria chimică prezintă interes comunicările dezbătute în secțiunile III, IV și IX. Din lucrările prezentate în secțiunea III „Cibernetica sistemelor economico-sociale", se menționează: • Model cibernetic pentru optimizarea variantelor de prelucrare a țițeiului în cadrul industriei chimice — dr. ing. ec. Vasile Biță, ing. Mugurel Ciochină, Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București; • Model de creștere economică cu luarea în considerare a potențialului de cercetare științifică — dr. Moise Altăr, Academia de Studii Economice București și ec. Liliana Dumitrache, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București.

Pentru secțiunea IV „Cibernetica sistemelor industriale", se evidențiază subcapitolul „Aplicații ale ciberneticii în industria chimică": • Abordări cibernetice posibile ale unui sistem industrial cu profil petrochimic — dr. ing. Victor Laiber, Combinatul Petrochimic Midia-Năvodari; • Tehnica cibernetică în conducerea sistemelor industriale — ing. Rodica Papadopol, Centrul de Calcul al Industriei Chimice București; • Stadiul actual și aspecte viitoare ale modelării bilanțurilor de materiale ale sistemelor tehnologice chimice — dr. ing. Leonard Badea, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică-București; • Aplicarea metodei analizei sensbilității inverse din teoria sistemelor optimale la diagnosticarea tehnică a unui reactor chimic — conf. univ. dr. ing. Ștefan Ungureanu, șef lucrări ing. Corneliu Petrila, Institutul Politehnic „Gh. Asachi" din Iași; • Aspecte cibernetico-informaționale ale reacțiilor și tehnologiilor chimice. Aplicație. Scheme de extracție cu schimbători de ioni lichizi — ing. David Bersadschi, Întreprinderea Chimică Dudești-București.

Pentru secțiunile IX—A „Sisteme informatice de conducere" și IX—B „Informatica pentru inginerie și conducerea proceselor tehnologice", se amintesc: (IX—A) • Unele considerații privind căile de creștere a eficienței economice a sistemelor informatice — dr. ing. ec. Vasile Biță, Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București; • Sistemul informatic pentru conducere — cerințe noi impun o nouă treaptă de evoluție și • Raporturi noi dintre sistemul informatic pentru conducere și cele industriale, în petrochimie — dr. ing. Victor Laiber, Combinatul Petrochimic Midia-Năvodari; • Sistem de planificarea, programarea și urmărirea producției la întreprinderea de anvelope „Danubiana" — ing. Valeriu Bjola, ing. Sergiu Chisăliță, mat. Aurel Gligor, ing. Vladimir Sălceanu, mat. Dan Tomescu, ec. Marian Vasile, Centrul de Calcul al Centralei Industriale de Prelucrare Cauciuc și Mase Plastice Popești-Leordeni, mat. Dan Farcaș, Centrul de Calcul și Statistică Sanitară-București; • Sistem de planificare, lansare și urmărire a activității de reparații a mijloacelor fixe la întreprinderea de anvelope „Danubiana" —ing. Valeriu Bjola, ing. Sergiu Chisăliță, ec. Viorel Georgescu, ing. Viorica Milea, Centrul de Calcul al Centralei de Prelucrare Cauciuc și Mase Plastice Popești Leordeni și ec. Aurelia Cotîrlea, ec. Eugenia Cucuian mat. Alexandru Trică, Centrul de Calcul Electronic al Institutului Central pentru Conducere și Informatică — București; • Concept de sistem informatic cu bază de date utilizat în chimie — mat. Lucian Șerban, mat. Nicolae Iordache Damian, Centrul de Calcul al Centralei Industriale de Medicamente Cosmetice, Coloranți și Lacuri — București; • Sistem de programe pentru determinarea balanțelor de materii prime și materiale, ca rezultat al interdependenței planurilor de producție ale unităților Ministerului Industriei Chimice — ing. Ernest Erdös, Ministerul Industriei Chimice, mat. Dinu Dumitru Bînțu, mat. Marin Ciobanu, mat. Liana Slădescu, Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București și (IX-B) • Impactul conducerii proceselor cu calculator asupra sistemului cibernetic om-proces — ing. Irina Socol, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București; • Probleme actuale ale integrării calculatoarelor de proces într-un complex de rafinărie — dr. ing. Victor Laiber, ing. Vasile Gheorghe, Combinatul Petrochimic Midia-Năvodari; • Conducerea Platformei HP din Combinatul Petrochimic-Borzești, o aplicație a ciberneticii în industrie — ing. Aurora Crusti, Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București; • Conducerea optimă a procesului de cracare catalitică — ing. Adrian Brînzei, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești; • Metodă și model cibernetic de valorificare superioară a produselor petroliere prin programe „Multilot" — prof. dr.ing. Gheorghe Bărbatu, Liceul Industrial nr. 9 Constanța, mat. dr. Vasile Ionescu, Academia de Studii Economice — București, chim. Gabriela Rusu, Chimpex — Constanța; • Determinarea variantelor de operare a unei instalații industriale de separare a izotopilor stabili prin modelare pe calculator — dr. Dorel Mihai Constantinescu, mat. Gheorghe Tolea, Centrul de Calcul Electronic al Centralei Industriale de Produse Anorganice — Rm. Vîlcea; • Eficiența economică a unui sistem dispecer pentru utilități — dr. ing. Victor Laiber, ing. Paula Laiber, Combinatul Petrochimic Midia — Năvodari; • Oportunitatea utilizării microcalculatoarelor pentru conducerea proceselor de fracționare — conf. univ. dr. ing. Vasile Marinoiu, ing. Cristian Pătrășcioiu, asist. univ. Nicolae Paraschiv, Institutul de Petrol și Gaze din Ploiești; • Utilizarea mini și macrocalculatoarelor în proiectarea instalațiilor chimice— ing. Marin Neguț, ing. Adrian Cutcutache, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București; • Utilizarea strategiilor de căutare din inteligența artificială la proiectarea (sinteza) optimă a sistemelor de coloane de separare din ingineria chimică — ing. Dan Rusu, Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București; • Proiectarea optimală asistată de calculator a unei instalații de producere a deuteriului prin schimb chimic $H_2O — H_2S$ — dr. fiz. Marian Pavelescu, Uzina „G" — Rm. Vîlcea.

În afara lucrărilor enumerate, în secțiunea II „Cibernetica sistemelor vii", ing. Ioana Cicani de la Centrul de Calcul al Industriei Chimice-București a prezentat lucrarea:„Banca de date pentru produse farmaceutice — selectarea automată a acestora funcție de anumite criterii. Concept", care a fost apreciată în discuții ca premieră mondială.

Deosebite se consideră lucrările prof. univ. dr. Eugeniu Niculescu Mizil directorul Centrului de Calcul al Industriei Chimice „Contribuții românești la geneza ciberneticii" (prezentată în secțiunea I: Sisteme cibernetice și modelare cibernetică) și „Genetica și reflexul condiționat în sisteme cibernetice — social economice" (prezentată în ședința plenară la deschiderea lucrărilor conferinței). Această din urmă comunicare reprezintă o contribuție originală, deosebit de interesantă și valoroasă, explicînd cibernetic, pe bază de analogii din lumea vie, fenomene majore din sfera social-economică; lucrarea, remarcată prin conținutul său de mare valoare științifică și aplicativă, marchează un salt calitativ al cercetării românești din ultimii ani în domeniul ciberneticii teoretice.

Conferința a 2-a de cibernetică a reliefat în mod pregnant creșterea interesului pentru acest domeniu de activitate.

ARIADNA GHEORGHIU

EPOCA NICOLAE CEAUȘESCU—

perioada cea mai bogată în înfăptuiri din întreaga istorie a industriei chimice românești

Într-un vibrant consens de angajare revoluționară, de participare tot mai activă la înfăptuirea marilor obiective ale devenirii noastre istorice, într-o indestructibilă unitate și animați de sentimentul celei mai înalte mîndrii patriotice, alături de întregul nostru popor, oamenii muncii din industria chimică aduc în aceste zile de ianuarie un fierbinte omagiu Comunistului de excepție, ctitorului acestor decenii de aur, conducătorului partidului nostru, primului președinte al țării, tovarășului Nicolae Ceaușescu.

Strălucita personalitate a secretarului general al partidului și-a pus amprenta inconfundabilă pe toate marile înfăptuiri și opțiuni ale prezentului

și viitorului țării, împlinindu-i cu înflăcărare destinul și sporindu-i fără seamăn prestigiul pe harta lumii moderne.

Omagiind personalitatea președintelui țării, poporul nostru omagiază în această zi aniversară înalta conștiință revoluționară a comunistului care din fragedă tinerețe, de peste 50 de ani, a înțeles să-și dăruiască întreaga putere de muncă și creație idealurilor de luptă ale clasei muncitoare și partidului ei revoluționar, a comunistului care conferă azi acțiunii, cuvîntului și prestigiului României — prin întreaga sa implicare creatoare în destinele lumii contemporane — dimensiuni fără seamăn.

Dezvoltarea multilaterală a țării — perfecționarea și modernizarea continuă a economiei naționale, lărgirea bazei proprii de materii prime și energie, creșterea prioritară a ramurilor industriale de înaltă tehnicitate, adîncirea continuă a democrației socialiste, odată cu înflorirea învățămîntului, științei, culturii — și, însumînd, toate marile opțiuni ale devenirii noastre socialiste se leagă indestructibil de spiritul novator, constructiv, vizionar al secretarului general al partidului, de excepționala sa receptivitate față de fenomenele și procesele specifice României, socialismului, epocii și lumii contemporane.

Președintele țării este prezent în fiecare operă a acestor ani de socialism, deoarece practic nu există domeniu de activitate asupra căruia puternica sa personalitate, gîndirea sa cutezătoare — pildă de bărbăție revoluționară — să nu-și fi pus amprenta. Noi cei care lucrăm în industria chimică știm că toate capacitățile moderne de producție de pe platformele chimiei — de la un capăt al țării pînă la celălalt — sînt rodul nemijlocit al politicii științifice de industrializare socialistă, direct îndrumată de însuși Președintele țării.

În cadrul vizitelor de lucru efectuate de-a lungul anilor în combinatele și întreprinderile chimiei, tovarășul Nicolae Ceaușescu a orientat dezvoltarea industriei chimice, calitatea producției, a indicat și a sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a cuceririlor științei în producție, ceea ce a ridicat eficiența muncii colectivelor noastre, chimia dispunînd în prezent de obiective și capacități de producție de înaltă productivitate.

Prin programele de dezvoltare din diferite etape, ca urmare a clarviziunii științifice, patriotismului înflăcărat și încrederii în capacitatea poporului a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, industria chimică a avut un rol prioritar în dezvoltarea economiei. Dacă în țările cu tradiție industrială în ultimii 25 de ani ritmurile de creștere pentru domeniul chimiei au variat între 6 și 12% anual, în România industria chimică a crescut cu un ritm mediu anual de 10—18%, ajungînd treptat, odată cu realizarea unui profil cuprinzător și diversificat, un factor activ al comerțului exterior.

Industria chimică românească se constituie azi ca o expresie concretă, ca o emoționantă mărturie a politicii partidului, a amplificării programelor de investiții la o scară înaltă, îndeosebi în ultimii aproape 19 ani de cînd în fruntea partidului și statului se află tovarășul Nicolae Ceaușescu, moment de răscruce și prag de conștiință în istoria contemporană a patriei.

Din 1965 pînă în 1980, fondurile de investiții alocate industriei chimice au crescut de 5,45 ori, efortul principal fiind îndreptat spre dezvoltarea industriei petrochimice, ramură deosebit de importantă pentru industria chimică modernă.

Avînd sarcina de a asigura valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării și de a diversifica și dezvolta baze de materii prime și de produse chimice necesare celorlalte ramuri industriale și sectoare ale economiei naționale, industria chimică deține un loc prioritar în ansamblul dezvoltării industriale; în anul 1983 și-a sporit ponderea la 19% din volumul total al producției industriale, urmînd să contribuie la majorarea exporturilor și reducerea importurilor.

S-au construit numeroase unități noi de mare capacitate, utilate la nivelul tehnicii înaintate, au fost dezvoltate și modernizate cele mai multe din unitățile existente, cele aproape 2 000 de capacități și obiective de investiții în industria chimică, puse în funcțiune din anul 1965 pînă la sfîrșitul anului 1983, constituind un aspect deosebit de important legat de realizările ritmurilor și nivelurilor prevăzute pentru chimia românească.

Rapida ascensiune a forțelor de producție, repartiția lor echitabilă în teritoriu au contribuit la întărirea economiei românești, situînd-o în rîndul țărilor cu dezvoltare medie, iar în ceea ce privește chimia, în rîndul țărilor dezvoltate din punct de vedere industrial.

În această perioadă, s-au construit noi complexe petrochimice pe platformele de la Borzești-Onești, Ploiești, Pitești, Rîmnicu-Vîlcea, Teleajen, Midia, Timișoara; combinatele de îngrășăminte chimice de mare capacitate de la Craiova, Piatra-Neamț, Tîrgu-Mureș, Turnu-Măgurele, Năvodari, Arad, Slobozia și Bacău; uzinele de fire și fibre artificiale și sintetice de la Brăila, București, Săvinești, Cîmpulung-Muscel, Iași, Roman, Vaslui; întreprinderi pentru prelucrarea materialelor plastice la București, Buzău, Iași, Focșani, Bistrița-Năsăud; fabrici de anvelope la București, Zalău, Florești, Drobeta-Turnu-Severin; combinatele și întreprinderile de articole tehnice din cauciuc de la București, Pitești, Tîrgu-Jiu, Botoșani; întreprinderile de medicamente din București și Cluj-Napoca; de antibiotice de la Iași, de cosmetice la București, Cluj-Napoca; de coloranți, lacuri și vopsele la București, Oradea, Codlea; de produse sodice la Govora, Tîrnăveni, Rîmnicu-Vîlcea, Giurgiu etc.

Perioada actualului cincinal, în care producția prevăzută a fi realizată este mult superioară întregii producții obținute în cele trei cincinale anterioare, — producția a crescut din 1965 pînă în 1983 de 9 ori — poate fi socotită, pe drep cuvînt, o etapă care marchează schimbări de esență în ansamblul ramurii.

Unul dintre criteriile importante în aprecierea nivelului de dezvoltare economică este, după cum se știe, și volumul producției fizice. Față de anul 1965, în 1983 s-au obținut creșteri importante la produsele de bază ale industriei chimice. Astfel, la acid sulfuric, de 3,57 ori, la amoniac de sinteză, de 11,6 ori, la îngrășăminte chimice (100% S.A.),

de 9,8 ori, la antidăunători, de 1,84 ori, la etilenă, de 26 ori, la propilenă, de 111 ori, la metanol, de 8,4 ori, la fibre și fire artificiale, de 3,64 ori, la fibre și fire sintetice, de 52 ori, la materiale plastice și rășini sintetice 100%, de 8,4 ori, la cauciuc sintetic, de 4,8 ori, la detergenți, de 5,3 ori, la coloranți și pigmenți organici, de 2,28 ori, la aluminiu primar și aliaje de aluminiu, de 25 ori etc.

Cunoscîndu-se bine rolul chimizării ca factor de intensificare și modernizare, de sporire a producției agricole, un accent deosebit s-a pus pe dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice. În anul 1983 s-a ajuns la un număr de 11 combinate industriale și fabrici, care au produs 2908 mii t (100% S.A.) îngrășăminte chimice. Eforturile pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice în România în cincinalul 1981—1985 sînt îndreptate spre îmbunătățirea continuă a structurii acestora, a raportului între conținutul de N; P_2O_5; K_2O; în același timp, se va realiza îmbunătățirea sortimentelor destinate tuturor culturilor și se va trece la producția de îngrășăminte cu microelemente. În general, se va da prioritate creșterii producției celor care au un conținut ridicat în substanță activă (ureea și superfosfatul triplu). O dezvoltare însemnată au cunoscut antidăunătorii, îndeosebi erbicidele, care sînt cele mai solicitate nu numai pentru combaterea buruienilor, ci și pentru creșterea productivității muncii la lucrările din culturile prășitoare. La realizarea producției de pesticide, România ia în considerare alegerea celor mai indicate mijloace chimice pentru menținerea echilibrului biologic general.

Dintre toate resursele de energie utilizate în lume, în ultimele decenii și în prezent petrolul are cel mai important rol, ponderea sa reprezentînd circa 60% în balanța energetică mondială.

În prezent, industria de prelucrare a petrolului din țara noastră constituie un tot unitar cu industria petrochimică. Interdependența acestor industrii, din ce în ce mai strînsă, este materializată prin realizarea de platforme chimice integrate în sistemele de alimentare cu utilități, resurse energetice, transferuri de produse în ambele sensuri, prin aceasta înțelegîndu-se atît asigurarea din prelucrarea petrolului, a materiilor prime pentru petrochimie, cît și valorificarea prin includerea în produsele petroliere a unor fluxuri intermediare rezultate din instalațiile petrochimice.

Pe baza celor menționate, rezultă că dezvoltarea prelucrării țițeiului în țara noastră este marcată de creșterea substanțială a cantităților de materii prime pentru petrochimie care vor depăși 15% în 1985.

Programul de chimizare prevede adîncirea prelucrării prin aplicarea unor tehnologii moderne de mare capacitate, cu eficiență economică superioară, fapt care va permite, chiar în condițiile diminuării cantității de țiței prelucrat, creșteri importante la produsele de bază (etilenă, propilenă, benzen, stiren, octanol, fenol, acetonă, DMT etc.).

În privința destinației produselor petroliere pentru chimizare, se evidențiază faptul că peste 50% din aceste resurse reprezintă materii prime pentru instalațiile de piroliză. Această orientare este justificată de faptul că procesul de piroliză reprezintă principalul furnizor de produse care stau la baza industriei petrochimice. Întrucît majoritatea produselor cuprinse în acest program sînt derivați ai etilenei și propilenei, prin dezvoltările preconizate s-a urmărit și realizarea unei structuri a consumului de etilenă și propilenă, cît mai apropiate de tendința existentă pe plan mondial.

Din categoria produselor pentru materiale plastice, cea mai dinamică creștere o prezintă poliolefinele, datorită punerii în funcțiune, în actualul cincinal, a instalațiilor aflate în construcție pe platformele existente (Combinatul Petrochimic — Pitești, Combinatul Petrochimic — Brazi), sau în noile combinate petrochimice de la Teleajen, Timișoara și Midia. Dezvoltările în producția de polimeri în cincinalul actual au fost orientate, în mod special, spre valorificarea superioară și diversificarea sortimentelor de produse în vederea ridicării rentabilității la export și a asigurării necesarului intern de produse cu proprietăți deosebite și întrebuințări specifice.

În contextul dezvoltării generale a chimiei românești, industria de sinteză și cea de prelucrare a cauciucului au cunoscut creșteri substanțiale, stimulate, pe de o parte, de asigurarea și diversificarea bazei de materii prime, iar pe de altă parte, de cerințele tot mai mari și variate pe care le ridică celelalte ramuri ale economiei naționale. În țara noastră, producția de cauciuc sintetic a fost în 1983 de 147,1 mii t, urmînd ca în anul 1984 să crească la 210 mii t.

Dezvoltarea și modernizarea unor capacități de producție existente, realizarea și punerea în funcțiune a noi capacități pentru producția de anvelope și articole tehnice din cauciuc s-au înscris într-o dinamică strîns corelată cu necesitățile economiei naționale.

Creșterea în România a producției de fenol, amoniac, caprolactamă, acrilonitril, acetat de vinil, alfametilstiren, precum și a altor produse care intră în sinteza polimerilor pentru fabricarea fibrelor a făcut posibilă, de asemenea, dezvoltarea producției de fibre sintetice, care se realizează pe platformele de la Săvinești și Roman, unde se produc aproape toate sortimentele de fire și fibre poliamidice și poliacrilice cunoscute astăzi pe plan mondial, și în cele de la Iași, Cîmpulung-Muscel și Vaslui, unde se produc fire și fibre poliesterice.

Gradul de valorificare a materiilor prime petroliere în industria firelor și fibrelor sintetice atinge niveluri foarte ridicate, la DMT de 17,6 ori, la acrilonitril de 18 ori, la fire poliesterice de 60—90 ori.

Totodată, se pregătește introducerea unor tehnologii noi de fabricație, utilizîndu-se pentru prima dată în țara noastră polimeri, ca: alcool polivinilic, policarbonați, poliamide aromatice, poliuretani etc.

Industria chimică, şi în mod deosebit, industria de medicamente, este direct angajată în realizarea sarcinilor de mare răspundere în asigurarea cu medicamente şi produse igienico-sanitare, necesare ocrotirii sănătăţii populaţiei.

Dezvoltarea producţiei de medicamente în ţara noastră prezintă creşteri importante de substanţe active, ca: antibiotice, vitamine, chimioterapice ş.a., remarcîndu-se tendinţa întreprinderilor de medicamente pentru realizarea unei producţii integrate şi complexe, care a creat posibilitatea afirmării pe piaţa mondială a produselor farmaceutice româneşti şi, totodată, a reducerii importurilor de substanţe active.

Etapele parcurse pînă în prezent au permis formarea unei industrii de medicamente care la nivelul anului 1983 a realizat un număr de peste 800 sortimente de uz uman şi care asigură necesarul Ministerului Sănătăţii (exprimat valoric) în proporţie de 94%. Faţă de 1965, valoarea producţiei de medicamente a crescut în anul 1983 de aproape 5 ori.

Avînd la bază tradiţia industriei de prelucrare a ţiţeiului şi a industriei de săpun şi uleiuri, sulfonate, s-au dezvoltat tehnologii şi s-au construit instalaţii originale româneşti pentru întregul domeniu al detergenţilor şi auxiliarilor pe bază de agenţi de suprafaţă. În cursul anului 1985 şi în anii următori s-a prevăzut a se realiza noi instalaţii pentru obţinerea detergenţilor, care vor duce la creşterea capacităţilor de producţie.

La progresul rapid al industriei chimice, ştiinţa, cercetarea românească şi-au adus o contribuţie tot mai importantă, cunoscut fiind faptul că peste 95% din tehnologiile aplicate în ultimele trei cincinale îşi au originea în institutele şi laboratoarele Institutului Central de Chimie din Bucureşti.

Prin orientarea permanentă spre rezolvarea problemelor majore ale activităţii productive, spre realizarea de tehnologii moderne şi cu eficienţă maximă, spre tehnologii care să valorifice la maximum materiile prime şi energiile consumate, pentru obţinerea unor produse de calitate şi cu valoare ridicată, cercetarea chimică românească s-a afirmat şi a fost recunoscută atît pe plan intern, cît şi pe plan internaţional.

Realizările dobîndite pînă acum, ca şi întreaga concepţie a dezvoltării cercetării noastre chimice poartă amprenta remarcabilei activităţi ştiinţifice şi organizatorice a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, a hotărîrii şi consecvenţei cu care a orientat munca de cercetare spre soluţionarea problemelor prioritare ale industriei chimice. Această contribuţie se reflectă în preocuparea constantă a specialiştilor din institut de a îmbunătăţi tehnologiile existente, sub raportul îmbunătăţirii consumurilor specifice de materii prime, al diversificării producţiei în scopul înlocuirii importurilor cu produse româneşti, dar, mai ales, în asigurarea cu noi tehnologii competitive, a dezvoltărilor prevăzute în planul de investiţii.

Noul an 1984 reprezintă — pentru industria chimică —, prin caracterul realist şi mobilizator al sarcinilor sale, la dezvoltarea economico-socială a ţării, un an hotărîtor pentru îndeplinirea cu succes a cincinalului 1981—1985.

Prevederile planului pe anul 1984 — izvorîte dintr-o profundă cunoaştere a raportului dintre cerinţe şi posibilităţi, din dorinţa nestrămutată de a ridica patria noastră pe o nouă treaptă de progres şi civilizaţie — reflectă cu putere concepţia preşedintelui Nicolae Ceauşescu, rezultat al împletirii gîndirii sale novatoare, cu studiul atent, prospectiv al acţiunii legilor obiective ale dezvoltării sociale a întregii evoluţii a vieţii internaţionale. Secretarului general al partidului nostru îi revine marele merit de a şti să îmbine organic aceste elemente în condiţiile contactului permanent cu masele de oameni ai muncii din ţara noastră şi consultării acestora în toate problemele care privesc amplificarea cerinţelor de calitate, competitivitate, eficienţă — factori calitativi ai strategiei dezvoltării economiei româneşti.

Îndeplinirea sarcinilor planului pe 1984 reprezintă pentru întregul colectiv al chimiştilor un răspuns ferm, o deplină angajare pe linia realizărilor dedicate celei de-a 40-a aniversări a victoriei revoluţiei sociale şi naţionale antifasciste şi antiimperialiste şi Congresului al XIII-lea al Partidului Comunist Român.

Cu prilejul aniversării a peste 50 de ani de activitate revoluţionară şi a zilei de naştere, oamenii muncii din industria chimică îşi exprimă din nou dragostea fierbinte şi profundul devotament faţă de patrie şi partid, faţă de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, cel mai bun şi mai iubit fiu al poporului nostru, exemplu de pasiune şi dăruire revoluţionară, de abnegaţie şi eroism, pentru progresul şi fericirea întregii naţiuni socialiste, pentru apărarea idealurilor de pace, libertate şi bunăstare a tuturor popoarelor lumii, pentru instaurarea unui climat de securitate, înţelegere şi cooperare între naţiuni.

Spre binele şi prosperitatea României de azi şi de mîine adresăm din toată inima secretarului general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, urări de viaţă lungă, multă sănătate şi fericire, împreună cu tradiţionalul „La mulţi ani!".

MIRCEA IOVU
GABRIELA MARINESCU

Policetoeteri

Produse de policondensare ale 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu bisfenoli

C. Z.: 66.095.3: 678.6

Prin policondensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu sărurile de sodiu ale 4,4'-dihidroxibifenilului, dianului și 4,4'-dihidroxibenzofenonei în metanol și dimetilformamidă, rezultă policetoeteri compuși solizi infuzibili și insolubili în solvenți organici, cu o bună stabilitate termică.

By the polycondensation of 4,4'-bis(chloroacetyl)diphenyl with the sodium salts of 4,4'-dihydroxyphenyl, of dian and 4,4'-dihydroxybenzophenone in methanol and dimethylformamide, some polycetoethers result which are solid compounds, nonfusible, and nonsoluble in organic solvents and have a good thermal stability.

Поликонденсацией 4,4'-бис(хлорацетил)бифенила с натриевыми солями 4,4'-дигидроксибифенила, диана и 4,4'-дигидроксибензофенона в метаноле и диметилформамиде образуются сложные, твердые, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях поликетоэфиры, с хорошей термической стабильностью.

Se cunosc o serie de policetone și de policetoeteri aromatici cu proprietăți termoplastice sau termostabili.

Acești polimeri au fost obținuți prin: policondensarea $COCl_2$ cu hidrocarburi aromatice substituite [1], prin policondensarea unor hidrocarburi aromatice polinucleare cu compuși ce conțin grupe halocarbonilice legate de radicali arilenici [2], printr-o reacție Friedel-Crafts pornindu-se de la cloruri acide și benzen substituit [3].

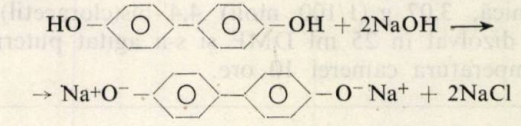
Într-o altă serie de articole se menționează prepararea unor policetoeteri aromatici utilizați ca suporturi și materiale adezive [4]. Alți policetoeteri utilizați ca filme rezistente și fibre au fost obținuți prin autocondensarea unor acizi aromatici [5, 6].

Utilizînd o serie de compuși difuncționali ai difenileterului prin autocondensare sau prin condensare cu dihalogenuri sau bisfenoli au rezultat policetoeteri cu o remarcabilă stabilitate termică [7], infuzibili și insolubili [8].

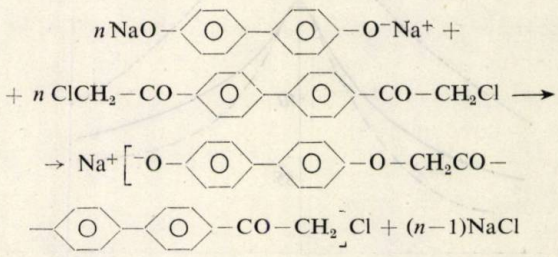
Monomeri reactivi, ca 4,4'-bis(cloracetil)bifenilul și 4,4'-bis(bromacetil)bifenilul au fost utilizați în reacții de policondensare cu monomeri aminici sau heterociclici, obținîndu-se policetoamine termorezistente [9, 10], polimeri pirazinici [11, 12], polimeri termostabili ai benzotiazolului [13, 14].

Luînd în considerație reactivitatea acestor monomeri dihalogenați, în care cei doi atomi de halogen sînt activați atît de grupele carbonil vecine, cît și de reactivitatea unor bisfenoli, s-a trecut la sinteza unor noi policetoeteri prin policondensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu sărurile de sodiu ale 4,4'-dihidroxibifenilului, dianului și 4,4'-dihidroxibenzofenonei.

Fenoxizii au fost obținuți prin tratarea bisfenolului cu hidroxid de sodiu în metanol:



Reacția de policondensare a fenoxizilor cu 4,4'-bis(cloracetil)bifenilul a fost executată într-o soluție de metanol-DMF (compusul bisclorometilat fiind ușor solubil în DMF și insolubil în alcool și benzen):



Polimerii de culoare galben-brună care precipită din amestecul de reacție se filtrează, se spală pe filtru cu apă rece, apoi cu apă caldă pentru îndepărtarea clorurii de sodiu rezultată din reacție. Purificarea polimerilor s-a făcut prin fierbere cu apă distilată.

Prof. dr. doc. MIRCEA IOVU, Institutul de Medicină și Farmacie București. Facultatea de Farmacie.
Dr. GABRIELA MARINESCU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe ale Naturii.

La policondensare s-au folosit mai multe rapoarte molare ale celor doi monomeri, variind între 1 şi 1,5, iar durata reacţiei a fost la 10 ore.

Pentru raportul molar de 1:1 al monomerilor s-a urmărit şi variaţia randamentului în polimer în funcţie de timpul de reacţie.

Partea experimentală

Materii prime

—4,4'-Bis(cloracetil)bifenilul s-a obţinut prin tratarea bifenilului cu cloracetilclorură în soluţie de CS_2 şi în prezenţa $AlCl_3$ anhidră, drept catalizator [11, 15]. Produsul a fost recristalizat din D.M.F. *t.t.* = 224°C.

—4,4'-Dihidroxibifenilul folosit a fost un produs tehnic destinat prelucrării cauciucului pentru acţiunea sa antioxidantă. Produsul tehnic a fost recristalizat din metanol. *t.t.* = 274°C.

—Dianul folosit a fost un produs tehnic care a avut constantele fizice cunoscute din literatură, din această cauză nu a mai fost purificat.

—4,4'-Dihidroxibenzofenona a fost preparată prin condensarea acidului *p*-hidroxibenzoic cu fenolul, într-o soluţie apoasă de acid fosforic, ca solvent, şi în prezenţa $ZnCl_2$ şi PCl_3, drept catalizator [6]. Recristalizarea a fost făcută din apă. *t.t.* = 211—212°C.

Policondensarea, 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu sarea de sodiu a dianului pentru raportul molecular de 1:1

Într-un balon cu trei gîturi de 150 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru şi agitator, s-au introdus 2,2827 g (1/100 moli) dian, 0,8 g (1/50 moli) NaOH şi 25 ml metanol. S-a încălzit la reflux sub agitare 1,5 ore pentru formarea fenoxidului dianului. S-a lăsat să se răcească conţinutul balonului, apoi s-au adăugat treptat, sub agitare puternică, 3,07 g (1/100 moli) 4,4'-bis(cloracetil)bifenil, dizolvat în 25 ml DMF şi s-a agitat puternic la temperatura camerei 10 ore.

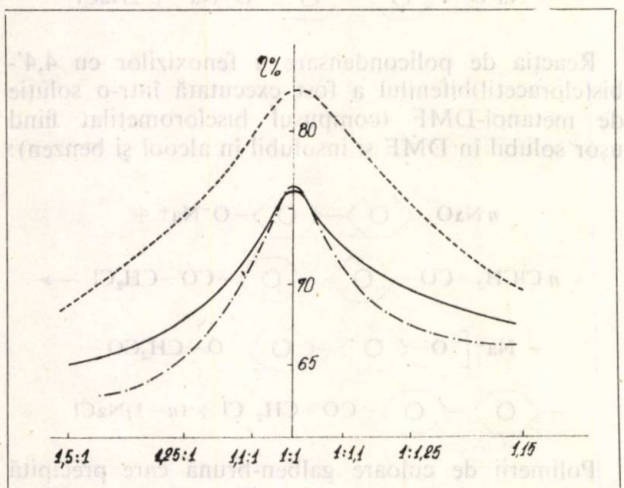


Fig. 1. Variaţia randamentului în polimer în funcţie de raportul molar al reacţiilor de policondensare a 4,4'-bis(cloracetil) bifenilului cu:
—— 4,4'-dihidroxibifenil; - - - - 2,2-bis(4'-hidroxifenil)-propan; —·—·— 4,4'-dihidroxibenzofenona

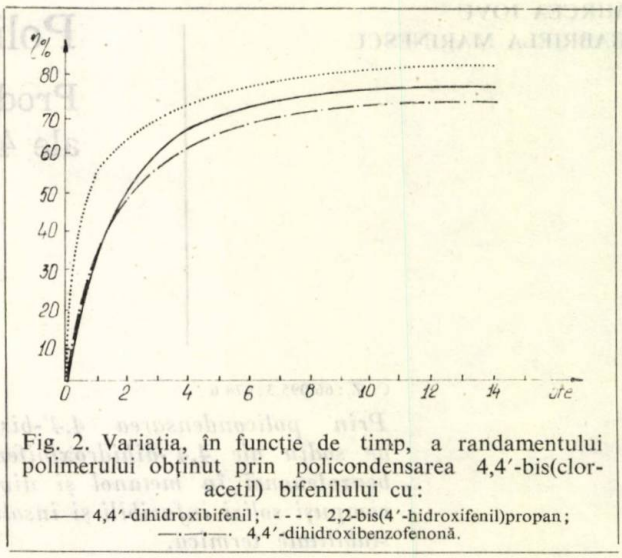


Fig. 2. Variaţia, în funcţie de timp, a randamentului polimerului obţinut prin policondensarea 4,4'-bis(cloracetil) bifenilului cu:
—— 4,4'-dihidroxibifenil; - - - - 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propan; —·—·— 4,4'-dihidroxibenzofenonă.

Polimerul format, solid, de culoare galben-brună se filtrează, se spală de cîteva ori cu apă rece şi fierbinte, pentru dizolvarea clorurii de sodiu rezultată din reacţie. Polimerul se purifică prin fierbere cu apă distilată, filtrare şi spălare pe filtru cu 2—3 ml etanol. Se usucă la 105°C. Rezultă 3,85 g produs pur. Randament 82,97% $(C_{31}H_{26}O_4)_n$. Calculat: C = 80,52%; H = 5,63%. Găsit: C = 80,45%; H = 5,79%.

Pentru celelalte două tipuri de policetoeteri rezultaţi prin policondensarea 4,4'-bis(cloracetil(bifenilului cu 4,4'-dihidroxibifenil şi cu 4,4'-dihidroxibenzofenonă, condiţiile de reacţie au fost similare cu cele descrise la condensarea cu dianul.

Pentru fiecare din cele trei tipuri de polimeri s-au utilizat la condensare mai multe rapoarte molare, iar timpul de reacţie pentru raportul molar de 1:1 a fost variat.

Aparatura utilizată

Spectrele în IR au fost înregistrate la un aparat Specord-75 Carl Zeiss-Jena în pastilă de KBr.

Analiza termogravimetrică a polimerilor s-a efectuat la un aparat tip Seteran Lyon-France.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 sînt prezentate variaţiile randamentelor în funcţie de rapoartele molare pentru polimeri rezultaţi la policondensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu 4,4'-dihidroxibifenilul, dianul şi, respectiv, 4,4'-dihidroxibenzofenona. Datele din această figură scot în evidenţă că pentru cele trei tipuri de policetoeteri randamentele cele mai mari se întîlnesc la rapoartele molare de 1;1.

Luînd în exces unul dintre monomeri, se constată o scădere a randamentului comparativ cu cel rezultat la raportul molar de 1:1.

Considerînd cele trei tipuri de policetoeteri obţinuţi prin policondensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu cei trei bisfenoli, pentru acelaşi raport molecular, se observă că valorile randamentelor sînt apropiate, natura bisfenolului influenţînd mai puţin asupra solubilităţii polimerilor rezultaţi.

În figura 2 sînt trecute variaţiile randamentelor cu timpul de reacţie la cele trei tipuri de poliarilen-

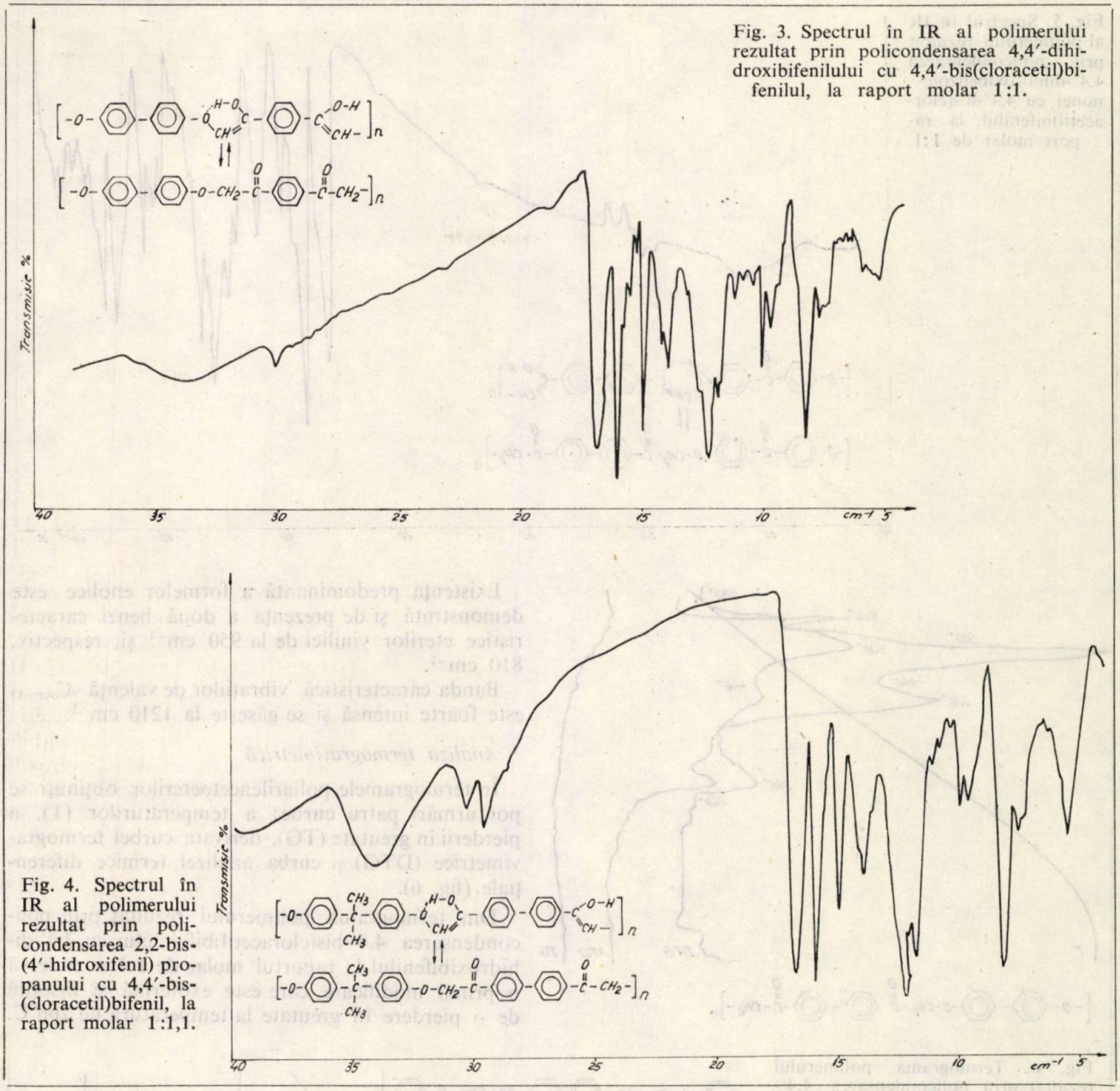


Fig. 3. Spectrul în IR al polimerului rezultat prin policondensarea 4,4′-dihidroxibifenilului cu 4,4′-bis(cloracetil)bifenilul, la raport molar 1:1.

Fig. 4. Spectrul în IR al polimerului rezultat prin policondensarea 2,2-bis-(4′-hidroxifenil) propanului cu 4,4′-bis-(cloracetil)bifenil, la raport molar 1:1,1.

cetoeteri descriși, pentru rapoartele molare ale monomerilor de 1:1.

Se constată că la două ore de reacție se obțin pentru toate cazurile randamente destul de mari, ceea ce denotă că reacția de policondensare decurge cu viteze mari în cele trei cazuri. Aceste reacții de policondensare sînt exoterme, nefiind necesară încălzirea.

După 10 ore de reacție randamentele nu mai cresc.

Policetoeterii obținuți sînt substanțe solide, galbenbrune, infuzibile și insolubile în solvenți organici. Au o bună stabilitate termică.

Spectre în IR

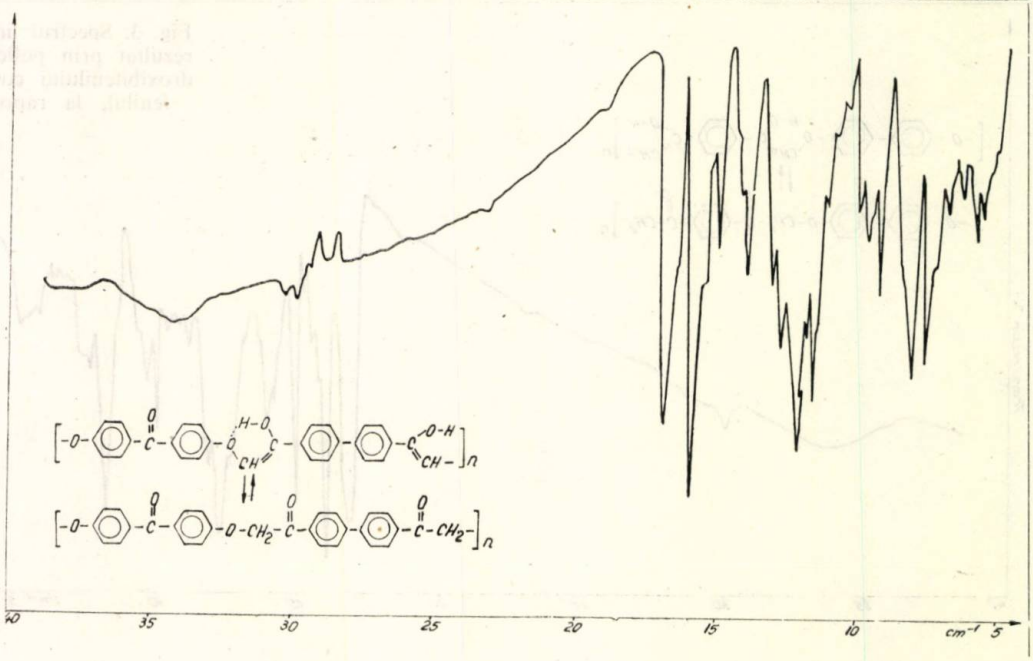
Spectrele în IR, realizate în pastilă de KBr, indică existența atît a formelor enolice, cît și a celor cetonice, formele enolice predominînd. Ca și în cazul cetoeterilor cu structură similară, la acești poliarilencetoeteri formele enolice sînt stabilizate printr-o policonjugare de tip $\pi-\pi$ a electronilor π ai dublei legături C=C cu electronii π ai nucleelor benzenice, cît și prin formarea unor legături de hidrogen intramoleculare la atomul de oxigen eteric (fig. 3—5).

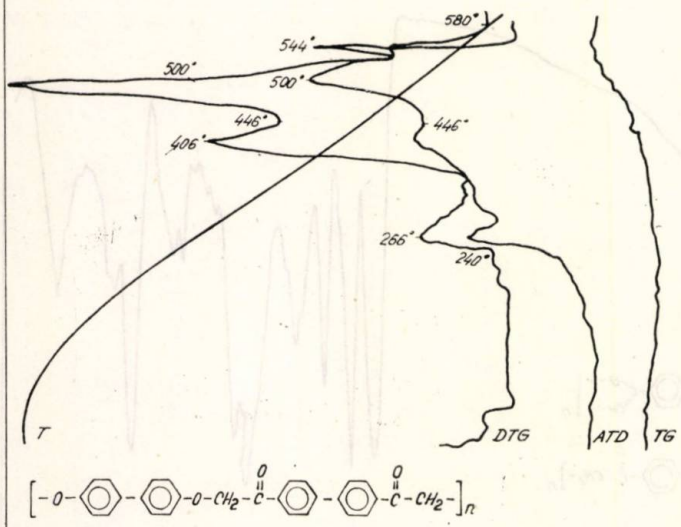
Banda foarte intensă și relativ lată cu maximum de absorbție la circa 3420 cm^{-1} indică existența unor legături O—H, desigur, ale formelor enolice. Această bandă este mult mai intensă decît cele corespunzătoare vibrațiilor de valență ν_{C-H} aromatice sau alifatice.

Urmărind spectrele noilor poliarilencetoeteri (fig. 3—5) se constată că banda datorată vibrațiilor de valență $\nu_{C=O}$ este deplasată la 1680 cm^{-1} și este mai slabă decît banda datorată vibrațiilor de valență $\nu C_{C=C}$ ale inelelor benzenice, știindu-se că, în general, banda datorată vibrațiilor de valență $\nu_{C=O}$ este mai puternică.

Aceste fapte pledează pentru existența în proporție ridicată a formelor enolice.

Fig. 5. Spectrul în IR al polimerului rezultat prin policondensarea 4,4′-dihidroxibenzofenonei cu 4,4′-bis(cloracetil)bifenilul, la raport molar de 1:1.





Existența predominantă a formelor enolice este demonstrată și de prezența a două benzi caracteristice eterilor vinilici de la 950 cm^{-1} și, respectiv, 810 cm^{-1}.

Banda caracteristică vibrațiilor de valență νC_{Ar-O} este foarte intensă și se găsește la 1210 cm^{-1}.

Analiza termogravimetrică

În termogramele poliarilencetoeterilor obținuți se pot urmări patru curbe: a temperaturilor (T), a pierderii în greutate (TG), derivata curbei termogravimetrice (DTG) și curba analizei termice diferențiale (fig. 6).

Din termograma polimerului rezultat prin policondensarea 4,4′-bis(cloracetil)bifenilului cu 4,4′-dihidroxibifenilul la raportul molar de 1:1 se observă o primă modificare, care este exotermă și însoțită de o pierdere în greutate la temperatura de 266°C.

Fig. 6. Termograma polimerului rezultat prin policondensarea 4,4′-dihidroxibifenilului cu 4,4′-bis(cloracetil)bifenilul, la raport molar de 1:1.

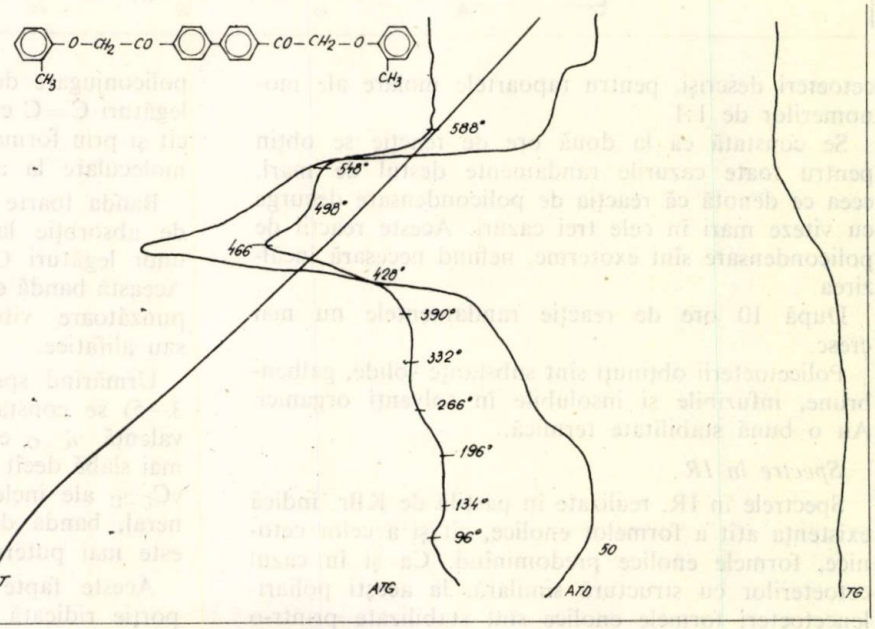


Fig. 7. Termograma 4,4′-bis(2-metilfenoxiacetil)bifenilului

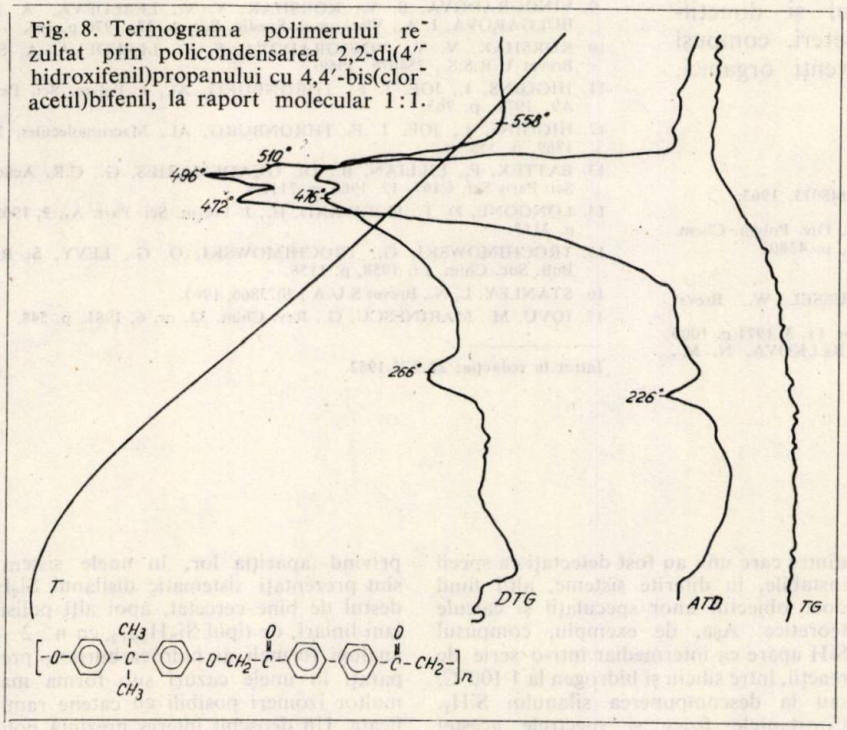


Fig. 8. Termograma polimerului rezultat prin policondensarea 2,2-di(4'-hidroxifenil)propanului cu 4,4'-bis(cloracetil)bifenil, la raport molecular 1:1.

Urmărind termogramele poliarilencetoeterilor rezultați prin policondensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu dianul și cu 4,4'-dihidroxibenzofenona (fig. 8, 9) se constată o comportare la încălzire a acestora, asemănătoare cu a polimerului rezultat din policondensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu 4,4'-dihidroxibifenilul. Temperaturile la care se produc cele două procese exoterme sînt apropiate de cele ale polimerului descris, iar pierderile în greutate și în cazul acestor doi polimeri sînt maxime în jur de 558—600°C, cînd are loc o descompunere oxidativă totală a lor.

Bisfenolul utilizat în policondensarea cu 4,4'-bis(cloracetil)bifenilul influențează stabilitatea termică a poliarilencetoeterilor rezultați. Astfel, polimerul în care bisfenolul a fost 4,4'-dihidroxibenzofenona are cea mai mare stabilitate termică, iar cea mai mică polimerul în care bisfenolul a fost dianul.

Aceasta se datorește cu mare probabilitate oxidării la dubla legătură $-C(OH)=CH-$. Comparînd termogramele acestor poliarilencetoeteri cu termogramele biscetoeterilor, cu structuri similare, sintetizați anterior, [17] (fig. 7), se observă că biscetoeterii nu suferă nici o modificare la încălzire pînă la circa 426—428°C. Deci, poliarilencetoeterii au o stabilitate

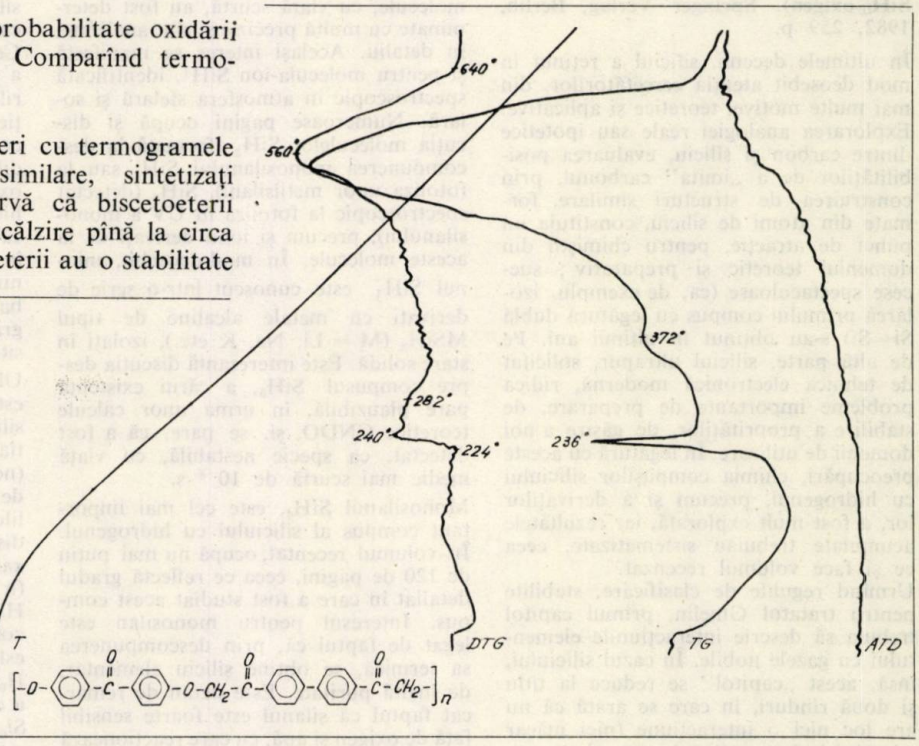


Fig. 9. Termograma polimerului rezultat prin policondensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 4,4'-bis(cloracetil)bifenil, la raport molecular 1:1

termică mai redusă, datorită predominării formei enolice, ce conduce la creșterea numărului de legături $-C(OH)=C-$ sensibile la oxidare.

Al doilea proces exoterm pentru polimerul citat (fig. 6) începe la 406°C, fiind însoțit, de asemenea, de o pierdere în greutate, atinge un maxim la 500°C, cînd are loc o pierdere însemnată în greutate și se continuă la 580°C, cînd pierderea în greutate este de circa 98%. La aceste temperaturi au loc procese oxidative cu degradarea totală a polimerului.

Din termogramele poliarilencetoeterilor sintetizați utilizînd rapoarte molare ale monomerilor diferite de 1:1 reiese o comportare la încălzire asemănătoare cu cea a polimerilor corespunzători obținuți la raport molar de 1:1. Excesul unuia dintre monomeri aduce modificări mici în ceea ce privește stabilitatea termică a polimerului. Totuși, la rapoarte moleculare diferite de 1:1, polimerii au o stabilitate termică mai redusă.

Concluzii

4,4'-Bis(cloracetil)bifenilul reacționează cu sărurile de sodiu ale 4,4'-dihidroxibifenilului, dianului și

4,4'-dihidroxibenzofenonei în metanol şi dimetilformamidă, cu formarea de policetoeteri, compuşi solizi, infuzibili şi insolubili în solvenţi organici, cu o bună stabilitate termică.

Bibliografie

1. MARONI, R., DUMONT, E., Brevet R.F.G., 1148073, 1963.
2. JONES, E.B.M., Brevet Anglia, 1086021, 1967.
3. SHALABY, S. W., Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. **14**. nr. 2, 1970, p. 1310, Chem. Abstr. 83, 1975, p. 43802
4. DORMAS, R., Brevet S.U.A. 3524633, 1970.
5. Du Pon , Brevet Anglia, 110267, 1968.
6. COODMAN, I., JONES E., ENTYRE Mc., RUSSEL, W., Brevet Anglia, 971227, 1964.
7. TORTAI, J. P., MARECHAL. E., Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 1971 p. 1000
8. DINABURG, V. A., DINABURG, M. S., STRELKOVA, N. M., Brevet U.R.S.S., 300491, 1971.
9. VINOGRADOVA, S. V., KORSHAK, V. V., LEBEDEVA, A. S. BULGAROVA, I. A., Visokomol. Soedin. Ser. A. **12**, 1970 p. 165,
10. KORSHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., LEBEDEVA, A. S., Brevet U.R.S.S., 254076, 1969.
11. HIGGINS, I., JOE, J. F., THRONBURG, Al., J. Polym. Sci. Part A9, 1971, p. 763.
12. HIGGINS, J., JOE, J. F. THRONBURG, Al., Macromolecules, **2**, 1969, p. 558.
13. BATTEX, P., LILLIAN, B., DE GUADEMARIES, G., C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C167, 12, 1968, p. 711.
14. LONGONE, D. T., HORWARD, H., J. Polym. Sci. Part. A$_3$, **9**, 1965, p. 3117
15. TROCHIMOWSKI, G., TROCHIMOWSKI, O. G., LEVY, S. R., Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, p. 1156.
16. STANLEY, L. N., Brevet S.U.A., 3073866, 1963.
17. IOVU, M., MARINESCU, G., Rev. Chim. **32**, nr. 6, 1981, p. 548.

Intrat în redacţie: 22. XII.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Si. Silicon. Supplement Volume B 1. Silicon and Noble Gases. Silicon and Hydrogen (including SiH_n- Oxygen Compounds). **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Si. Siliciu. Volum suplimentar B1. Siliciul şi gazele nobile. Siliciul şi hidrogenul (inclusiv compuşii SiH_n-oxigen).** Springer Verlag, Berlin, 1982, 259 p.

În ultimele decenii, siliciul a reţinut în mod deosebit atenţia cercetătorilor, din mai multe motive, teoretice şi aplicative. Explorarea analogiei reale sau ipotetice dintre carbon şi siliciu, evaluarea posibilităţilor de a „imita" carbonul, prin construirea de structuri similare, formate din atomi de siliciu, constituia un punct de atracţie, pentru chimiştii din domeniul teoretic şi preparativ ; succese spectaculoase (ca, de exemplu, izolarea primului compus cu legătură dublă Si=Si) s-au obţinut în ultimii ani. Pe de altă parte, siliciul ultrapur, solicitat de tehnica electronică modernă, ridica probleme importante de preparare, de stabilire a proprităţilor, de găsire a noi domenii de utilizare. În legătură cu aceste preocupări, chimia compuşilor siliciului cu hidrogenul, precum şi a derivaţilor lor, a fost mult explorată, iar rezultatele acumulate trebuiau sistematizate, ceea ce şi face volumul recenzat.

Urmînd regulile de clasificare, stabilite pentru tratatul Gmelin, primul capitol trebuia să descrie interacţiunile elementului cu gazele nobile. În cazul siliciului, însă, acest „capitol" se reduce la titlu şi două rînduri, în care se arată că nu are loc nici o interacţiune (nici măcar adsorbţie) între siliciul pur şi argon, alte gaze nobile nefiind studiate. Capitolul 2, în schimb, intitulat „Siliciul şi hidrogenul" ocupă 230 de pagini, adică aproape întreg volumul, alte 26 de pagini fiind consacrate, în capitolul 3, compuşilor care conţin, simultan, legături Si-H şi Si-O.

Capitolul 2 începe cu o discuţie a sistemului siliciu—hidrogen, arătîndu-se condiţiile în care gazul este adsorbit pe suprafaţa siliciului şi modul de interacţiune, care constă în formarea de legături Si—H, la suprafaţă. Sînt, apoi, discutate, în detaliu, moleculele nestabile SiH_n cu n = = 1—5, precum şi ioni ca SiH_n^+, SiH_n^-, dintre care unii au fost detectaţi ca specii instabile, în diferite sisteme, alţii fiind doar obiectul unor speculaţii şi calcule teoretice. Aşa, de exemplu, compusul SiH apare ca intermediar într-o serie de reacţii, între siliciu şi hidrogen la 1 100°C, sau la descompunerea silanului SiH_4. Constantele fizice şi spectrele acestei molecule, cu viaţă scurtă, au fost determinate cu multă precizie şi sînt analizate, în detaliu. Acelaşi interes se manifestă şi pentru molecula-ion SiH^+, identificată spectroscopic în atmosfera stelară şi solară. Numeroase pagini ocupă şi discuţia moleculelor SiH_2 (formată la descompunerea monosilanului SiH_4 sau la fotoliza unor metilsilani), SiH_3 (detectat spectroscopic la fotoliza în UV a monosilanului), precum şi ionii derivaţi de la aceste molecule. În mod deosebit, anionul SiH_3^- este cunoscut într-o serie de derivaţi cu metale alcaline de tipul $MSiH_3$ (M = Li, Na, K etc.), izolaţi în stare solidă. Este interesantă discuţia despre compusul SiH_5, a cărui existenţă pare plauzibilă, în urma unor calcule teoretice CNDO, şi, se pare, că a fost detectat, ca specie nestabilă, cu viaţă medie mai scurtă de 10^{-5} s.

Monosilanul SiH_4, este cel mai important compus al siliciului cu hidrogenul. În volumul recentat, ocupă nu mai puţin de 120 de pagini, ceea ce reflectă gradul detaliat în care a fost studiat acest compus. Interesul pentru monosilan este legat de faptul că, prin descompunerea sa termică, se obţine siliciu elementar, de înaltă puritate. Este demn de remarcat faptul că silanul este foarte sensibil faţă de oxigen şi apă, cu care reacţionează energic şi se autoaprinde, în contact cu aerul atmosferic; în consecinţă, trebuie preparat şi mînuit în condiţii speciale. În schimb, a fost detectat în atmosfera planetei Jupiter. Există numeroase metode de preparare şi purificare a monosilanului, iar proprietăţile sale fizice şi chimice au fost studiate, extrem de amănunţit. În volum, este citată o foarte bogată literatură, referitoare la această temă.

După o scurtă prezentare a silanilor nesaturaţi ipotetici (calcule speculative cu privire la condiţiile probabile de existenţă, stabilitate, formare sau indicaţii privind apariţia lor, în unele sisteme sînt prezentaţi sistematic disilanul Si_2H destul de bine cercetat, apoi alţi polisilani liniari, de tipul Si_nH_{2n+2}, cu n>2 — analogi formali ai hidrocarburilor, preparaţi în unele cazuri sub forma mai multor izomeri posibili cu catene ramificate. Un deosebit interes prezintă polisilanii ciclici Si_nH_{2n}, preparaţi recent, care sînt analogi ai cicloparafinelor. Cercetarea polisilanilor liniari şi ciclici a stabilit că analogia lor cu hidrocarburile se reduce la similitudinea de compoziţie şi structură, proprietăţile chimice ale celor două tipuri de compuşi fiind total diferite. În special sensibilitatea faţă de oxigen şi apă diferenţiază net silanii de hidrocarburi, astfel că, în ciuda faptului că se pot prepara numeroşi compuşi, în care siliciul înlocuieşte total carbonul, nu poate fi vorba de o nouă chimie, bazată pe siliciu, care să reproducă integral chimia organică, cu marea sa diversitate de compoziţii şi structuri.

Ultima parte a volumului, capitolul 3, este consacrată compuşilor care conţin siliciu, hidrogen şi oxigen. Printre aceştia, se numără silanolii $H_nSi(OH)_{4-n}$ (nestabili, uşor condensabili, cu formare de siloxani), disiloxanul $H_3Si\text{-}O\text{-}SiH_3$ silildisiloxanul $H_3Si\text{-}SiH_2\text{-}O\text{-}SiH_3$, disilildisiloxanul $O(SiH_2SiH_3)_2$ sau ciclosiloxanii, cu formula generală $(H_2SiO)_n$ (n = 4) şi policiclosiloxanii, de tipul $HSiO_{1,5})_n$, (n = 8, 10, 12, 14 şi 16). Un compus interesant, din această familie, este polimerul de compoziţie $[(Si_6O_3)H_6]x$, cunoscut sub numele de Siloxenă, a cărui structură se compune din cicluri Si_6, legate prin punţi de oxigen, într-o reţea bidimensională. Siloxena şi derivaţii săi de substituţie (hidrogenul poate fi înlocuit cu halogeni şi alte grupări funcţionale,) sînt coloraţi, de la galben pînă la negru, şi manifestă fluorescenţă. Siloxena se prepară prin reacţia dintre siliciura de calciu, $CaSi_2$, şi acid clorhidric anhidru.

Volumul recenzat acoperă literatura publicată pînă în anul 1980, inclusiv. Este evident că tratarea siliciului va continua, în mai multe volume suplimentare, aşteptate cu interes de cei care lucrează în acest domeniu.

I. HAIDUC

NICOLAE BĂRBULESCU
CORNEL VASILE CULIC
MIHAI GHICA
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
EMILIA BĂRBULESCU
LUCIAN HARLES
MARIA PETCU
ANA SÎNTĂMĂRIAN
VERONICA TUDOSESCU
EMILIA BRAD
MARIA GRIGORESCU

Derivați ai 8-hidroxichinolinei cu acțiune pesticidă

C.Z. 547.831·7:632.9

Lucrarea prezintă unele date, referitoare la derivați de 8-hidroxichinolină, cu acțiune pesticidă, de tipul săruri cu acizi anorganici sau organici, săruri cu diverse metale, esteri, eteri, săruri cuaternare de amoniu, derivați halogenați, nitroderivați, derivați cu sulf, azoderivați, derivați cetonici obținuți prin reacții Friedel-Crafts, carbamați, derivați alchilați în nucleu, baze Mannich, spiroderivați.

In a review with 118 bibliographic references, some data about 8-hydroxy-quinoline derivatives with pesticide activity are presented namely salts with inorganic or organic acids, metal salts, esters, ethers, ammonium quaternary salts, halogen derivatives, nitrocompounds, sulphur derivatives, azoderivatives, cetocompounds obtained by the Friedel-Crafts reaction, carbamates, in nucleus alchilated derivatives, Mannich bases, spiroderivatives.

Излагаются некоторые данные о производных 8-гидрокси-хинолина с пестицидной активностью, а именно соли с неорганическими или органическими кислотами, с различными металлами, сложными и простыми эфирами, четвертичные соли аммония, галогенные производные, нитросоединения, серусодержащие производные, азосоединения, получаемые реакцией Фридель-Крафтса кетосоединения, карбаматы, алкилированные в ядре производные, основания Манника, спиропроизводные.

Bolile provocate de fungi, bacterii și virusuri plantelor de cultură constituie o categorie de maladii care produc pagube însemnate în culturile agricole. Combaterea lor se poate face pe diverse căi. Se folosesc soiuri mai rezistente, termoterapie, culturi nesistematice, combatere cu diverse produse chimice. Combaterea directă, pe cale chimică, deși implică de multe ori produse cu sinteze complexe și costisitoare, însoțite de toxicitate mai mult sau mai puțin ridicată pentru mamifere, implicit și pentru om, prezintă avantajul combaterii rapide și eficace, fie preventiv, fie curativ.

Dintre structurile organice cercetate, s-a observat că 8-hidroxichinona și numeroși derivați ai săi au acțiune pesticidă remarcabilă, în special fungicidă, bactericidă și viricidă. Utilizarea lor nu este restrînsă numai la plantele de cultură și la produsele agricole, ci și la multe materiale industriale pentru combaterea fungilor și bacteriilor. Este folosită curent combaterea fungilor și bacteriilor în materialele celulozice, cum ar fi: textilele, hîrtia, frînghiile etc. prin impregnare cu derivați ai 8-hidroxichinolinei. Acești derivați se utilizează, de asemenea, în medicina umană, sau în sectorul zooveterinar.

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, Institutul Politehnic—București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, chim. MARIA PETCU, ing. ANA SÎNTĂMĂRIAN, dr. biolog VERONICA TUDOSESCU, chim. EMILIA BRAD și subing. MARIA GRIGORESCU, Institutul de Pesticide—București.
Ing. CORNEL VASILE CULIC, farm. MIHAI GHICA și farm. LUCIAN HARLES, Sintofarm — București.

Derivații 8-hidroxichinolinei au o serie de proprietăți remarcabile, dintre care se menționează: acțiune pesticidă puternică, toxicitate mică la mamifere, stabilitate la căldură și lumină.

Derivații 8-hidroxichinolinei pot fi sistematizați în ordinea: săruri cu acizi anorganici, săruri cu acizi organici, săruri cu diverse metale, esteri, eteri, săruri cuaternare de amoniu, derivați halogenați, nitroderivați, derivați cu sulf, azoderivați, derivați cetonici obținuți prin reacții Friedel-Crafts, carbamați, derivați alchilați în nucleu, baze Mannich, spiroderivați.

Dintre sărurile cu acizi anorganici, o importanță deosebită practică are sulfatul neutru de 8-hidroxichinolină, folosit ca pulbere 98%, sub denumirea comercială de Cryptonol. Acesta este un fungicid de sol pentru legume și se folosește atît la tratarea semințelor, înainte de semănat, cît și pentru combaterea ciupercilor patogene pe plantă. Nu prezintă fitotoxicitate la plantele tratate. În practică, se folosește mult un amestec de sulfat dublu de 8-hidroxichinolină și potasiu, sub denumirea de Cryptonol lichid (soluție 14%), la dezinfecția solului, serelor, depozitelor, la spălatul oilor și la combaterea mucegaiului viței de vie. Amestecul nu este toxic pentru mamifere. Un amestec de sulfat de 8-hidroxichinolină 70% și K_2SO_4 30%, pulbere solubilă cunoscută sub denumirea comercială de Chinosol W, este folosit pentru combaterea mucegaiului viței de vie [1—6].

Sulfatul de 8-hidroxichinolină cu etefon formează un amestec sinergic de desfacere a fructelor de pe

ramuri, uşurînd astfel culesul mecanic al acestora [7].

Un amestec de sulfat de 8-hidroxichinolină şi acid sulfuric 65% protejează hîrtia şi cartonul de acţiunea distructivă a fungilor şi insectelor [8].

Clorhidratul 8-hidroxichinolinei are acţiune fungicidă şi bactericidă [9]. Acţiunea bactericidă a clorhidratului de 8-hidroxichinolină este prelungită de săruri feroase, ferice şi cuprice [10].

Tiosulfatul 8-hidroxichinolinei se obţine prin dubla reacţie de înlocuire între 8-hidroxichinolină şi tiosulfatul de bariu [11].

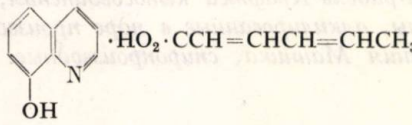
Alchilsulfaţii 8-hidroxichinolinei au fost preparaţi prin acţiunea alchil (C_8-C_{20}) sulfaţilor acizi sau a sărurilor lor asupra sărurilor cu acizii minerali ai 8-hidroxichinolinei [12].

Un studiu sistematic efectuat asupra unor săruri ale 8-hidroxichinolinei cu acizi anorganici, precum şi organici alifatici şi aromatici relevă activitatea lor fungistatică [13].

Fosfatul şi acetatul de 8-hidroxichinolină sînt fungicide sistemice pentru livezile de pomi fructiferi, în special pentru fungii ce invadează ţesuturile lemnoase [14].

În afară de sărurile 8-hidroxichinolinei amintite, în literatură sînt descrise şi altele.

Sarea acidului sorbic cu 8-hidroxichinolina (I) are acţiune fungicidă şi antiseptică [15]:



(I)

Citratul de 8-hidroxichinolină în amestec cu N,N-dimetilhidrazida acidului succinic, cu fosfat de potasiu şi de 8-hidroxichinolină şi cu sucroză prelungesc viaţa florilor de gura-leului în vaze de circa 1,5 ori comparativ cu florile intacte din sol [16].

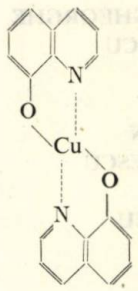
Sarea 8-hidroxichinolinei cu acidul salicilic are acţiune fungicidă faţă de fungii pielii [17].

p-Aminosalicilatul de bis-(8-hidroxichinolină), obţinut din 8-hidroxichinolină şi acid *p*-aminosalicilic în etanol are acţiune fungicidă şi bactericidă [18].

Sărurile obţinute din benzoaţii şi ftalaţii de 8-hidroxichinolină şi derivaţii lor cu acizii fenolici, de exemplu acidul salicilic, au acţiune fungicidă şi bactericidă [19—22].

Ionii de cupru măresc activitatea fungicidă a 8-hidroxichinolinei şi, de aceea, de foarte mult timp se utilizează sărurile de cupru ale 8-hidroxichinolinei, care se obţin destul de uşor. Testarea acestora asupra unor dăunători, cum ar fi: *Candida albicans, Tricophyton mentagrophytes, Ascochyta pisi, Botrytis cinerea* au dat rezultate foarte bune [23—25]. Tratarea lui *Aspergilius niger* cu doze de 50, 125, 250, 500 p.p.m. a dus la concluzia că se obţine o inhibare totală a acţiunii acesteia la doza de 250 p.p.m. [26].

S-a observat că toxicitatea chelaţilor de Cu-8-hidroxichinolină în raportul de 1:1 este foarte mare. Dacă raportul este de 1:2, toxicitatea este micşorată de fiecare grupă substituentă în poziţiile 5- sau 5,7- a 8-hidroxichinolinei [27—29].



(II)

Sarea de cupru a 8-hidroxichinolinei protejează combustibilii faţă de fungi şi bacterii [30].

Sărurile 8-hidroxichinolinei cu metalele grele sînt practic insolubile în apă. Prin adăugarea de salicilidenglicină la sarea de cupru a 8-hidroxichinolinei aceasta devine solubilă în apă, potenţîndu-se, totodată, proprietăţile ei fungistatice şi fungicide [31].

Din săruri cuaternare de amoniu ale 8-hidroxichinolinei şi naftenat de cupru s-au obţinut sărurile de cupru ale 8-hidroxichinolinei, utilizate pentru combaterea fungilor şi bacteriilor la textile, hîrtie, lemn, piei, vopsele. În mod similar s-au obţinut sărurile de zinc şi de magneziu ale 8-hidroxichinolinei cu proprietăţi fungicide şi bactericide [32].

Propionatul de 8-hidroxichinolină cu 2-etilhexanoat de cupru formează sarea de cupru a 8-hidroxichinolinei, utilizată pentru combaterea bolilor provocate de fungi şi bacterii fructelor şi legumelor. Sărurile de zinc, mangan şi magneziu obţinute prin procedee similare au, de asemenea, acţiuni asemănătoare [33].

Complexul cu zinc al 8-hidroxichinolinei, obţinut din 8-hidroxichinolină şi clorură de zinc în etanol, are acţiune foarte bună asupra bolilor provocate de virusuri la plantele de cultură [34].

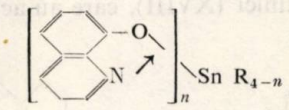
Soluţii în acizi volatili de complecşi metalici ai 8-hidroxichinolinei protejează bine ţesăturile din bumbac şi lînă împotriva fungilor. Se foloseşte, de exemplu, o soluţie de complex de 8-hidroxichinolină cu cupru în acid formic 85% în raport de 1:20 [35].

S-au obţinut compuşi cu proprietăţi fungicide multiple, solubili în solvenţi organici, prin reacţia unui chinolinat metalic insolubil în apă, un ester insolubil în apă şi un fenol. Astfel, din 2-etilhexanoat de nichel, nonilfenol şi 8-chinolinat de cupru, în proporţii de 1:1:0,5, se obţine o soluţie limpede cu acţiune eficace faţă de *Chaetomium globosum, Penicillium citrium, Aspergillus niger, Trichoderma viride* etc. [36].

Pentru combaterea fungilor la materialele celulozice şi la fibrele textile, se folosesc complecşi ai 8-hidroxichinolinei cu diferite metale. Un exemplu este complexul Cu—Cr al 8-hidroxichinolinei, obţinut din $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ şi 8-chinolinatul de cupru în izopropanol [37]. Prezenţa plastifianţilor sau a ingredienţilor pentru impermeabilizare din fibre nu micşorează efectul antifungic şi antibacterian al complexului [33].

Un amestec de sare de cupru a 8-hidroxichinolinei şi pentaclorfenol are proprietăţi fungicide şi este utilizat la dezinfecţia seminţelor [38].

Compușii organostanici ai 8-hidroxichinolinei (III; $n = 1$, R = metil, butil, benzil, *p*-etilbenzil, *p*-clorbenzil; $n = 2$, R = *p*-clorfenil, *p*-etilbenzil, *p*-clorbenzil; $n = 3$, R = etil, butil, fenil) au o foarte bună acțiune fungicidă asupra lui *Aspergillus niger*, *Penicilium cyclopium*, *Paecilomyces varioti* și *Stachybothrys atra* [39]:



(III)

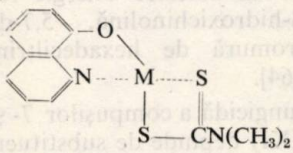
Amestecuri de 15% sare de cupru a 8-hidroxichinolinei și 20% hexaclorciclohexan s-au folosit la tratarea semințelor [40].

De asemenea, un amestec de 85 părți sulfat de cupru, 10 părți 8-hidroxichinolină și 5 părți acid sulfuric 65% protejează hîrtia și cartonul de acțiunea distructivă a fungilor și insectelor [41].

S-au obținut săruri mixte de cupru ale 8-hidroxichinolinei și acidului salicilic prin reacția acidului salicilic cu 8-hidroxichinolină și acetat de cupru, care prezintă, de asemenea, proprietăți fungicide [42].

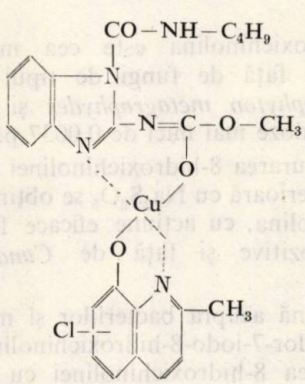
În culturile de seră se folosește cu succes un amestec de sare de cupru a 8-hidroxichinolinei, hidroxid de calciu și silicat hidratat [43].

Complecși metalici fungicizi (IV; M = Zn^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Cd^{II}) rezultată din 8-hidroxichinolină în soluție alcalină metanolică, prin adăugare de soluție apoasă de dimetilditiocarbamat de sodiu apos și precipitare cu diclorura metalică respectivă [44]:



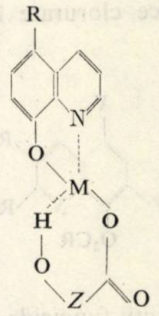
(IV)

Compozițiile de tipul (V), obținute prin coprecipitarea echimoleculară a unui derivat 8-hidroxichinolinic și a Benomilului cu o sare de cupru, prezintă foarte bune proprietăți fungicide, cu un spectru larg de acțiune [45]:



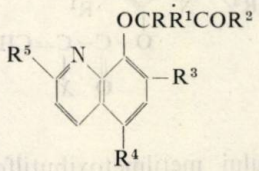
(V)

De asemenea, proprietăți antimicrobiene prezintă și chelații de tipul (VI), în care Z = radical aromatic [46]:



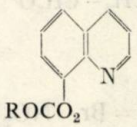
(VI)

O serie de esteri (VII; R = H, Cl; R^1 = H, CH_3; R^2 = = OH, OCH_3, OC_2H_5, $N(C_2H_5)$, $N(CH_2CH{:}\ CH_2)_2$; $N/CH(CH_3)C_2H_{5/2}$; $R^3 = R^4$ = H, Cl; R^5 = H, CH_3), obținuți prin reacția 8-hidroxichinolinei și a derivaților săi cu clorurile acide corespunzătoare, au acțiune erbicidă:



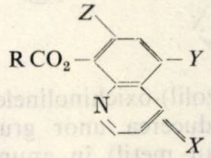
(VII)

Prin reacția 8-hidroxichinolinei cu carbonații $(RO)_2CO$ în prezența trietilaminei, se obțin *terț*-alchil-8-chinolilcarbonații de tipul (VIII) (R = = $(CH_3)_3C$, $PhCH_2C(CH_3)_2$) [48, 49]:



(VIII)

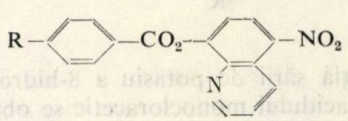
Esterii de tipul (IX) (R = fenil, nitrofenil, X = H, CH_3, Y = H, J, Z = H, J), obținuți prin reacția derivaților 8-hidroxichinolinei cu halogenuri acide, în prezență de piridină, au acțiune fungicidă [50]:



(IX)

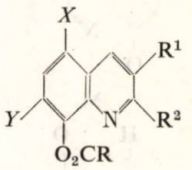
Au fost sintetizați [51] esteri ai 8-hidroxichinolinei ca: oleoil- și cinamoil-8-hidroxichinolina, malonil-bis-, succinil bis- și ftaloil-bis-(8-hidroxichinolină). Din acești esteri s-au obținut săruri cuaternare de amoniu fungicide, prin tratare cu dimetil-sulfat.

Esterii (X) (R = H, Cl, CH_3, NO_2) au fost obținuți prin esterificarea 8-hidroxichinolinei cu halogenuri de *p*-R—benzoil [52]:



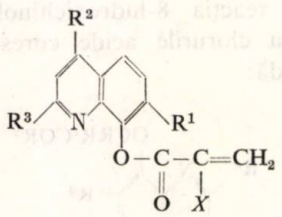
(X)

Esterii (XI) ($R = H$, C_{1-5}, C_6H_5, C_6H_4; $R' = H$, CH_3; $X = H$, Cl, Br, J; $Y = H$, Cl, Br, J) au fost sintetizați prin reacția derivaților corespunzători ai 8-hidroxichinolinei cu cloruri acide în hidrocarburi alifatice clorurate în prezență de piridină [53]:



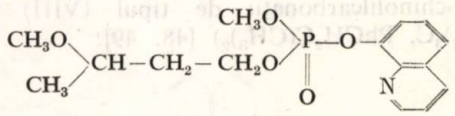
(XI)

Se cunosc compoziții fungicide ce conțin ca produse active acrilați de 8-hidroxichinolină sau 8-hidroxichinaldină de tipul (XII), obținuți prin esterificarea cu clorură de acriloil [54, 55]:



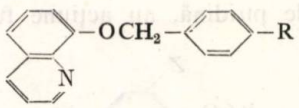
(XII)

Esterul acidului metilmetoxibutilfosforic cu 8-hidroxichinolina de tip (XIII) are acțiune cholinesterazică și insecticidă [56]:



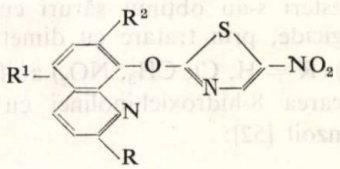
(XIII)

Eterii (XIV) ($R = Br$, NO_2) au fost sintetizați prin reacția 8-hidroxichinolinei cu p-$RC_6H_4CH_2R'$ ($R' = Br$, Cl) în eter sau acetonă, în prezență de trietilamină.



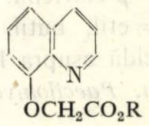
(XIV)

8-(5-Nitro-2-tiazolil)-oxichinolinele (XV) au acțiune bactericidă. Introducerea unor grupări substituente (halogen, nitro sau metil) în anumite poziții influențează activitatea acestor compuși. De exemplu, derivații diclorchinaldinei sînt mai eficace decît ceilalți derivați cercetați [58]:



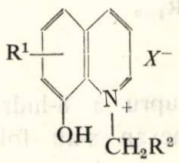
(XV)

Prin reacția sării de potasiu a 8-hidroxichinolinei cu esteri ai acidului monocloracetic se obțin compuși de tipul (XVI), folosiți ca intermediari pentru obținerea unor substanțe cu acțiune bactericidă [59, 60]:

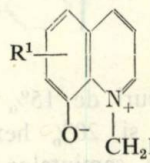


(XVI)

Se cunosc săruri de chinolinium (XVII) și derivații lor betainici (XVIII), care au acțiune fungicidă [61]:



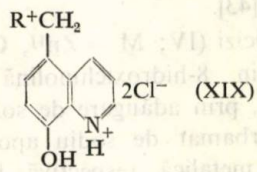
(XVII)



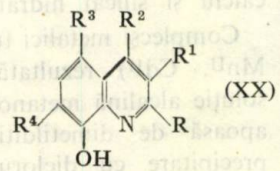
(XVIII)

Săruri cuaternare de amoniu (XIX) ($R =$ trimetilamino, piridino, metil-dimetil- sau trimetilpiridino-3-, sau 4-carboxipiridino, 2, 3-dicarboxipiridino-) se obțin prin reacția 5-clormetil-8-hidroxichinolinei cu trietilamină, piridină sau derivați piridinici.

Dintre derivații halogenați ai 8-hidroxichinolinei se menționează halohidroxichinolinele (XX) ($R =$ $= CH_3$, $CH_2CH_2N(CH_3)_2$; $R^1 = H$, C_3H_7, C_4H_9; $R^2 = H$, Cl; $R^3 = H$, Cl, J; $R^4 = H$, J) preparate prin halogenarea derivaților de 8-hidroxichinolină cu monoclorură și triclorură de iod [63]:



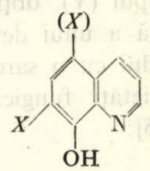
(XIX)



(XX)

Se cunoaște un amestec sinergic fungicid compus din 5-clor-8-hidroxichinolină, 5,7-diclor-8-hidroxichinolină, bromură de hexadeciltrimetilamoniu și tiabendazol [64].

Acțiunea fungicidă a compușilor 7- și 5,7-halogenochinolinol (XXI) depinde de substituentul din poziția 7 în ordinea $J = Br > Cl > F > H$:



(XXI)

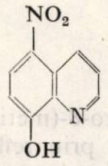
7-Iodo-8-hidroxichinolina este cea mai activă în această serie față de fungi de tipul *Trichoderma viridis*, *Tricophyton metagrophydes* și *Myrothecium verrucaria* la doze mai mici de 0,0037 p.p.m. [65, 66].

Prin clorurarea 8-hidroxichinolinei cu clor gazos și tratarea ulterioară cu $Na_2S_2O_5$ se obține 5,7-dicloro-8-hidroxichinolina, cu acțiune eficace față de bacteriile gram-pozitive și față de *Candida albicans* [67, 68].

Acțiune bună asupra bacteriilor și micozelor prezintă și 5-clor-7-iodo-8-hidroxichinolina, obținută prin clorurarea 8-hidroxichinolinei cu clor în acid

clorhidric, dizolvarea ulterioară a 5-clor-8-hidroxichinolinei în apă și iodurarea cu monoclorură de iod [69, 70].

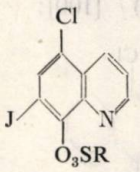
Dintre nitroderivați, foarte activă împotriva organismelor gram-pozitive și gram-negative, cu excepția lui *Pseudomonas*, este 5-nitro-8-hidroxichinolina (XXII):



(XXII)

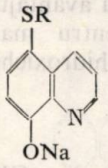
Combate, de asemenea, micozele fungii de tipul *Candidei albicans* precum și bacteriile din drojdia de bere [71—74]. Se obține relativ ușor prin tratarea 8-hidroxichinolinei cu acid azotic și apoi cu acid sulfuric [75—76].

Dintre compușii cu sulf, se menționează sulfonații (XXIII) (R = benzil, fenil substituit), derivați de la 5-clor-7-iod-8-hidroxichinolina, obținuți de la aceștia din urmă cu RSO_2Cl [77]:



(XXIII)

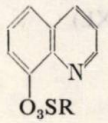
Sărurile de sodiu ale 5-alchiltio-8-hidroxichinolinei (XXIV; R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}) se obțin prin reducerea 8,8′-dihidroxi-5,5′-dichinolilsulfurii cu NaSH, în soluție acvo-alcoolică [78—80]:



(XXIV)

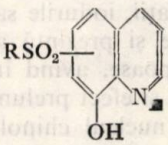
Acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic se obține prin sulfonarea 8-hidroxichinolinei cu acid sulfuric în solvent organic inert, cu distilarea azeotropă a apei [81].

Sulfonații (XXV) (R = fenil, *p*-tolil, *p*-BrC_6H_4, *p*-JC_6H_4, *p*-CH_3O-C_6H_4 se obțin prin reacția Schotten-Baumann a 8-hidroxichinolinei cu RSO_2Cl [82]:



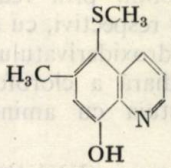
(XXV)

5- sau 7-Arilsulfonil-8-hidroxichinolinele (XXVI) (R = fenil, *p*-tolil, *p*-BrC_6H_4, *p*-JC_6H_4, *p*-$CH_3OC_6H_4$) se obțin prin reacția Fries a chinolinsulfonaților (XXV) [82]:



(XXVI)

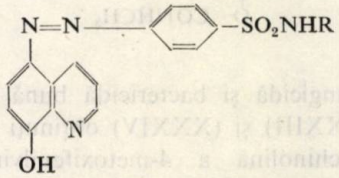
5-Metiltio-6-metil-8-hidroxichinolina (XXVII) se obține prin reacția Skraup a acetaților de metiltioacetilaminoaril [83]:



(XXVII)

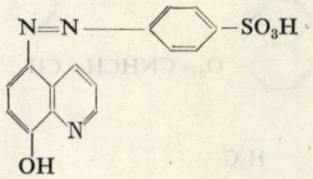
8-Hidroxichinolina formează în poziția 5 azoderivați prin cuplare cu săruri de diazoniu. Astfel se obțin coloranți azo fungicizi prin cuplarea de amine diazotate, de exemplu acid sulfanilic cu 8-hidroxichinolina [84].

Azoderivații (XXVIII) bactericizi și fungicizi se obțin prin reacția 8-hidroxichinolinei cu *p*-$RNHSO_2C_6H_4N_2^+Cl^-$ în acid acetic [85]:



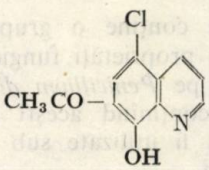
(XXVIII)

Azoderivatul (XXIX), obținut prin cuplarea acidului sulfanilic diazotat cu 8-hidroxichinolina formează cu sulfatul de cobalt un complex (raport azoderivat/Co 1/2) [86]:



(XXIX)

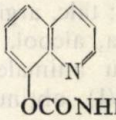
Prin reacție Friedel-Crafts a 5-clor-8-hidroxichinolinei cu clorură de acetil în prezență de clorură de aluminiu se obține produsul fungicid (XXX) [87]:



(XXX)

Acilarea Friedel-Crafts a 8-hidroxichinolinei cu clorura de *n*-nonanoil duce la un amestec de produse 5- și 7-acilați [88].

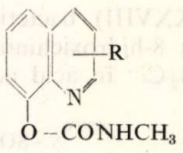
Carbamații 8-hidroxichinolinei pot avea acțiune insecticidă, fungicidă, bactericidă sau acaricidă. Astfel, carbamații (XXXI) (R = metil, ciclohexil) insecticizi se obțin prin adiția metilizocianatului sau ciclohexilizocianatului la 8-hidroxichinolină în toluen, în prezență de catalizator trietilamina:



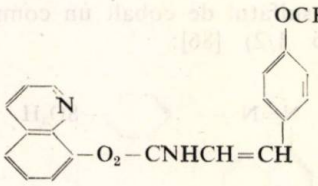
(XXXI)

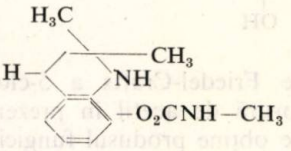
Alți carbamați (XXXI) (R = 6-clor-*n*-hexil, 2-(etiltio) etil, cloretil, metoximetil, 3-(2-etilhexiloxi) propil], cu acțiune complexă fungicidă, bactericidă și acaricidă, se obțin prin reacția 8-hidroxichinolinei cu izocianații respectivi, cu sau fără catalizatori, sau prin reacția hidroxiderivatului cu exces de fosgen, formarea intermediară a cloroformiatului și reacția ulterioară a acestuia cu aminele corespunzătoare [90—94].

Carbamații fungicizi (XXXII) (R = diferiți radicali) rezultă prin reacția unor derivați ai 8-hidroxichinolinei cu metilizocianat și /sau clorură de metilcarbamoil în dimetilformamidă în prezență de trietilamină [95]:

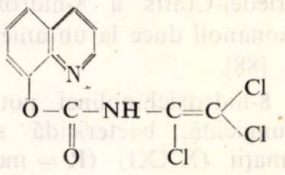

(XXXII)

Acțiune fungicidă și bactericidă bună prezintă și compușii (XXXIII) și (XXXIV) obținuți prin adiția la 8-hidroxichinolină a 4-metoxifenilvinilizocianatului, respectiv la 2,2-dimetiltetrahidrochinolină a metilizocianatului [96]:


(XXXIII)

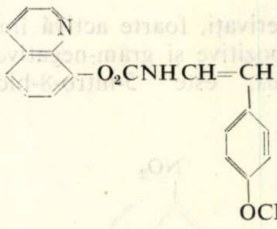

(XXXIV)

Carbamatul ce conține o grupare triclorvinilică (XXXV) prezintă proprietăți fungicide, puse în evidență prin teste pe *Penicillium digitatum*. Compozițiile fungicide conținînd acești compuși ca substanță activă pot fi utilizate sub formă de pudre, granule, suspensii.

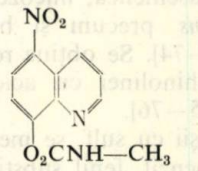

(XXXV)

emulsii, soluții ce conțin și alte principii active, agenți tensio-activi cationici, anionici sau neionici, ingredienți inerți, cum ar fi: talc, argilă, silicați, kieselgur, solvenți, cum ar fi apa, alcool, hidrocarburi, uleiuri minerale, vegetale sau animale [97].

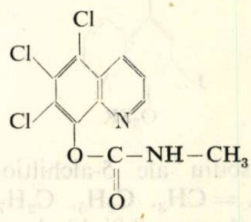
Carbamatul (XXXVI) obținut din 8-hidroxichinolină și 4-CH_3O-C_6H_4CH : CHNCO are acțiune fungicidă și bactericidă [98]:


(XXXVI)

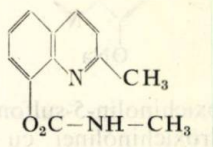
Fungicidul 5-nitro-8-(metilcarbamoiloxi)chinolina (XXXVII) se obține prin refluxarea 5-nitro-8-hidroxichinolinei cu metilizocianat în tetrahidrofuran [99]:


(XXXVII)

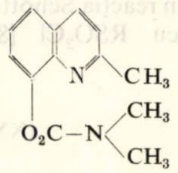
5,6,7-Triclor-8-metilcarbamoilchinolina se obține prin adiția metilizocianatului la 5,6,7-triclor-8-hidroxichinolina (XXXVIII) / [100]:

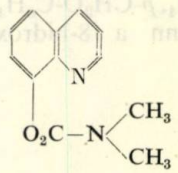

(XXXVIII)

Alți carbamați cu acțiune acaricidă, nematocidă și bactericidă, care au avantajul că nu prezintă efecte secundare toxice pentru mamifere sînt metil- și dimetilcarbamatul 8-hidroxichinaldinei (XXXIX) și


(XXXIX)

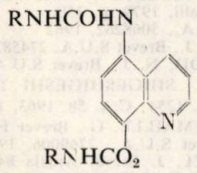
(XL) și dimetilcarbamatul 8-hidroxichinolinei (XLI). Aceștia pot fi utilizați la conservarea lemnului, a unor


(XL)


(XLI)

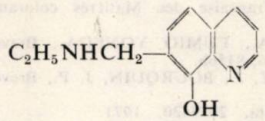
produse industriale, la protecția materialelor fibroase, a produselor agricole sau ca agenți de dezinfecție veterinară. Este interesant că acești compuși nu-și pierd eficacitatea bactericidă și fungicidă în prezența albuminoidelor și a săpunului. Sărurile acestor carbamați (clorhidrații, iodurile sau sulfații) au eficacitate asemănătoare și prezintă avantajul că se pot utiliza ca soluții apoase, avînd în general o stabilitate mult mai mare și efect prelungit [101]. Se cunosc compuși ce au în nucleul chinolinic grupări carba-

mice şi grupări ureice, cum ar fi derivaţii 5-ureido-8--alchil (aril) -carbamoiloxichinolinici (XLVII) obţinuţi prin reacţia 5-amino-8-hidroxichinolinei cu alchil sau arilizocianaţi [102]:

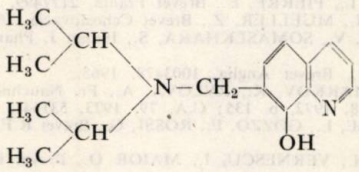


(XLVII)

Bazele Mannich provenite de la 8-hidroxichinolină şi derivaţii ei [103], utilizate, în special, la combaterea virusului mozaicului tutunului, se obţin prin reacţie cu amine şi aldehide (metanal), de obicei, în metanal sau dioxan anhidru. De exemplu, 8-hidroxichinolina reacţionează cu dietilamina şi metanalul în prezenţă de catalizator piridină sau acetat de sodiu anhidru, formînd produsul (XLIII), sau 8-hidroxichinolina cu metanal şi diizopropilamina, formînd compusul (XLIV) [104]:

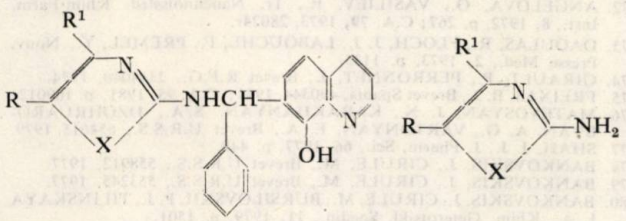


(XLIII)



(XLIV)

Se cunosc baze Mannich (XLV) (R = H, Cl, Br; $R^1 = C_6H_4$—4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-HOC_6H_4, 4-$CH_3OC_6H_4$, 3-$O_2NC_6H_4$, 4-$O_2NC_6H_4$, 4-$CH_3C_6H_4$, alfa-beta-naftil; X = O, S), care au proprietăţi fungicide şi bactericide foarte bune, care se obţin prin condensarea 8-hidroxichinolinei cu benzaldehidă şi amine heterociclice (XLVI) [105—106]:

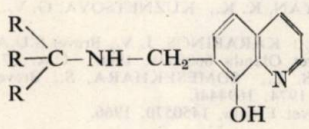


(XLV)

(XLVI)

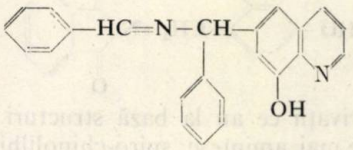
S-au mai obţinut [107—109] prin reacţie Mannich clorhidraţii 7-dimetilaminometil-8-hidroxichinolinei, 7-dietilaminometil-8-hidroxichinolinei şi 7,1′-piperidilmetil-8-hidroxichinolinei.

Prin reacţia 8-hidroxichinolinei cu o *terţ*-alchilazometină, de exemplu, *terţ*-octilazometina se obţin 7-*terţ*-alchilaminometil-8-hidroxichinoline (XLVII) [110, 111]:



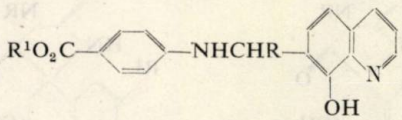
(XLVII)

Prin reacţia Betti a 8-hidroxichinolinei cu benzaldehida şi amoniac, nu se obţine un derivat oxazinic, ci imina (XLVIII):



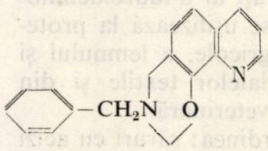
(XLVIII)

O serie de derivaţi potenţial bactericizi şi fungicizi de tip 7-(alfa-aril-alfa-4-carboxianilino)-metil-8-hidroxichinolina (XLIX) (R = C_6H_5, *p*-$CH_3OC_6H_4$, *m*-$O_2NC_6H_4$, $C_6H_3(OCH_3)OH$, 3,4-$C_6H_2Br(OCH_3)$, OH, 3,5,4,2-furil; R′ = etil, propil, butil) se obţin prin reacţia Mannich a 8-hidroxichinolinei cu *p*-$R^1O_2CC_6H_4NH_2$ şi RCHO [113]:

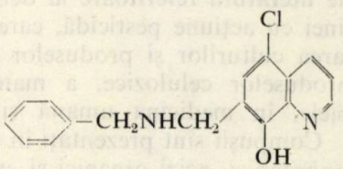


(XLIX)

Prin reacţia 5-clor-8-hidroxichinolinei cu paraformaldehidă şi benzilamină se formează benzoxazina (L), care prin deschiderea ciclului cu acid sulfuric duce la formarea 5-clor-7-(benzilamino-metil)-8-hidroxichinolinei, care are proprietăţi bactericide (LI) [114]:



(L)

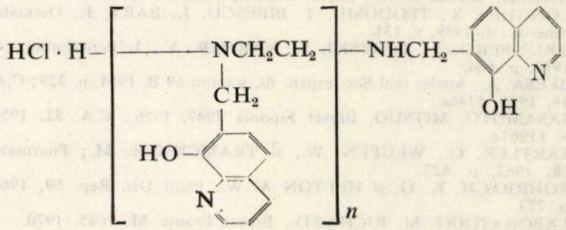


(LI)

5-Alchil- sau 5-acil-8-hidroxichinolinele dau prin reacţie cu dialchilaminele şi cu paraformaldehida în etanol 5-alchil- şi 5-acil-7-dialchilaminometil-8-hidroxichinolina [115].

Baza Mannich sintetizată din 5-nitro-8-hidroxichinolină, metanal şi diizopropilamină este mai activă ca fungicid şi bactericid decît cea obţinută cu componenta aminică dietanolamina [104].

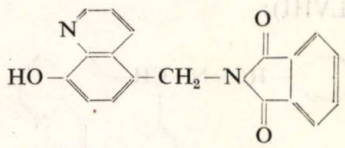
Bazele Mannich de tipul (LII) se obţin din 8-hidroxichinolină, metanal şi polietilenpoliamine [116]:



(LII)

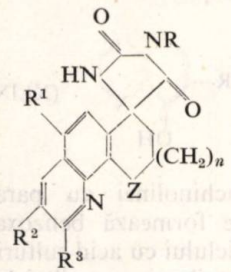
Compusul 5-ftalimido-N-metil-8-hidroxichinolina (LIII) extinde gama derivaţilor 8-hidroxichinolinei cu acţiune pesticidă, avînd eficacitate foarte bună în combaterea *Candidei albicans* [117]. Acest compus prezintă avantajul că nu are toxicitate ridicată şi

este uşor accesibil, obţinîndu-se din 8-hidroxichinolină, metanal şi ftalimidă:

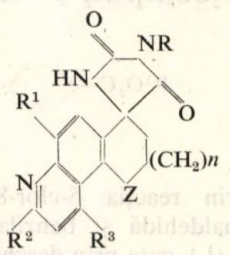


(LIII)

Dintre derivaţii ce au la bază structuri 8-hidroxichinolinice se mai amintesc spiro-chinolilhidantoinele de tipul (LIV) şi (LV); ($Z = 0$, S; $n = 0$, 1, 2; R = = H, alchil, benzil; R^1, R^2, R^3 = H, Cl, Br, F sau alchil). Produsul (LIV) ($Z = 0$; $n = 1$; $R = R^1 = R^2 = R^3 = H$) se obţine prin ciclizarea acidului 3-(8-chinoliloxi)-propionic la 2,3-dihidropirano (3,2-*h*) chinolin-4-on şi tratarea acesteia cu cianură de potasiu şi carbonat de amoniu în etanol [118]:



(LIV)



(LV)

În concluzie, în această lucrare sînt cuprinse date de literatură referitoare la derivaţi ai 8-hidroxichinolinei cu acţiune pesticidă, care se utilizează la protejarea culturilor şi produselor agricole, a lemnului şi produselor celulozice, a materialelor textile şi din piele, în medicina umană şi veterinară.

Compuşii sînt prezentaţi în ordinea: săruri cu acizi anorganici, acizi organici şi cu diverse metale, esteri, eteri, săruri cuaternare de amoniu, derivaţi halogenaţi, nitroderivaţi, derivaţi cu sulf, azoderivaţi derivaţi cetonici obţinuţi prin reacţii Friedel-Crafts, carbamaţi, derivaţi alchilaţi în nucleu, baze Mannich, spiroderivaţi.

Bibliografie

1. CAIRASCHI, E. A., MAGNIN, H., Phytiatrie-Phytopharmacie, **21**, 1972, p. 151.
2. BECKER, H., Weinwissenschaft, **21**, 1966, p. 232.
3. BECKER, H., Weinberg-Keller, **13**, 1966, p. 533.
4. EIFFERT, A. şi EIFFERT, J., Weinwissenschaft, **20**, 1965, p. 325
5. KOCH, F., GLEIN, G. LEIBIG, H., Weinberg Keller, **20**, 1973, p. 293.
6. MISHURENKO, A. G., SHTERENBERG, P. M., Vinodel. Vinograd. S.S.S.R., 7, 1972, p. 47.
7. TETENYI, M., PFLIEGEL, T., SZEJTH, J., RACZS, I., VERMES, G. Brevet R.F.G., 2841180, 1979.
8. HAGER, BROR OLAF, Brevet S.U.A., 3713963, 1968.
9. LONGHIN, S., TEODOSIU, T. BIBESCU, J., BART, J., Dermatovenerol., **4**, 1959, p. 131.
10. GRUNBERG, J., TURESKI, S., VARNER. V., J. Periodontol., **4**, 1976, p. 664.
11. BLESA, A., Anales real Soc. espan. fis. y quim **50** B, 1954, p. 329; C.A. **49**, 1955, 5746a.
12. SASAMOTO, MITSUO, Brevet Japonia 7947, 1956., C.A. **52**, 1958, p. 11961e.
13. TARTLER, G., WEUFEN, W., şi TRAMCKNER, M.; Pharmazie **18**, 1963, p. 625.
14. ROHRBACH, K. G. şi HELTON A. W., Plant Dis. Rep. **50**, 1966, p. 773.
15. LABORATOIRE M. RICHARD., Brevet Franţa M. 7685, 1970.
16. YAKOVLEVA, N., Bot. Sady Prebaltiki, 1971, p. 299.
17. SYDOW, G., Brevet R.D.G., 123640, 1977.
18. BAXTER-TROST, G., Brevet Anglia, 871630, 1961.
19. SELLERI, R., CALDINI, O., Arzneimittel-Forsch., **11**, 1961, p. 1145.
20. METALSALTS Corp, Brevet Anglia, 936342, 1963.
21. TAKASHI MIURA, Shinyaku To Riusho, **21**, 1963, p. 101, C.A. 59, 196., 919c.
22. * * * Metalsalts Corp, Brevet Olanda 6516130, 1966; C.A. **65**, 1966, 16950$_d$.
23. GERSHON, H., SHAUKS, L., Can. J. Microbiol., **21**, 1975, p. 1317.
24. EL-SAMADISY, A. M., MATOLCSY, G., Acta Phytopathol. Acad. Sc. Hun. **10**, 1975, p. 447.
25. * * * Brevet Franţa 1299012, 1962; C.A. **58**, 1963, 3841d.
26. WILLIAM, K., EASLEY, M. B., THOMPSON, P., Proc. La. Acad. Sci. **30**, 1967, p. 16
27. MC-NEW, G. L., GERSHON, H., Residue Rev. **25**, 1966, p. 107.
28. BLOCK, S. S., J. Agr. Food Chem., **4**, 1956, p. 1042.
29. GERSHON, H., Pestic. Chem. Proc. Ind. Congr. Pestic. Chem., **5**, 1972, p. 363.
30. KULIEV, A.M., SHAKHGELDJEV, M.A. Microorg. Nizhie. Rast. —Razrushiteli Mater Izdelii, 1979, p. 150.
31. FEIGIN, R., Brevet S.U.A., 3068262, 1962
32. FATH, J., LEITNER. G. J., Brevet S.U.A. 2745832, 1956.
33. GRIER, N. ENGLEWOOD, N. J., Brevet S.U.A. 3307970, 1961.
34. SUMIYUKI AKIHAMA., SHIGESHIGESHI TOYOSHIMA, Chem. Pharm. Bull., **10**, 1962, p. 1254; C.A. 58, 1963, 12885e.
35. MARCON, L., GULLERMAILLE, G., Brevet Franţa, 1099606, 1955.
36. KOLBERG, V. N., Brevet S.U.A., 2769006, 1956.
37. BILGAR, Z., PECHNEZL, J. Brevet Anglia 849275, 1960.
38. GOEZE, G., SCHUELDE, F., SCHOYEN, K., Brevet R.F.G. 1816837, 1970.
39. FOLDESI, I., STANER, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, 1965, p. 313.
40. * * * Brevet Franţa 1227339, 1960; C.A. 55,1961, 191217.
41. HAGER, B. O., Brevet S.U.A., 3713963, 1973.
42. ARIES, R., Brevet Franţa, 2153135, 1973.
43. MOMOTARI, YASUMORI, HIRAI, NOBUO., Brevet Japonia 7462616, 1972; C.A. **82**, 1975, 272177.
44. MATOLCSY, G., DORDAS, B., BOKOR, G., Brevet R.F.G., 2555730, 1976.
45. HAERTEL, K., DRAUSCH, G., LEIBIG, H., Brevet R.F.G., 2154020, 1973.
46. GERSHON, H., NICKERSON, W. J., Brevet S.U.A., 3300498, 1967.
47. HAMPRECHT, G., ROHR, W., Brevet R.F.G., 2546845, 1977.
48. POZDNEV, V. F., Brevet U.R.S.S., 585164, 1977.
49. RZESZOTARSKA, B., STANISLAW, W., Brevet Polonia, 70814, 1974.
50. GRIER, N., Brevet S.U.A., 3297525, 1967.
51. * * * Companie Francaise des Matières colorants., Brevet Franţa 1098953, 1955.
52. YOSHIRO, NITTA., FUMIO YONEDA., Brevet Japonia, 22742, 1963; C.A. **64**, 1966, 8156b.
53. GRIOT, R., RENZ, J., BOURQUIN, J. P., Brevet S.U.A., 3136768. 1964.
54. * * * Brevet Franţa. 2079420, 1971.
55. HUBER-EMDEN, H., HUBELE, A., Brevet Elveţia 559182, 1975
56. CHABRIER, L., PIERRE, E., Brevet Franţa, 2177499, 1972.
57. BELEJOVA, I., MUELLER, Z., Brevet Cchoslovacia, 160—877, 1975,
58. PADHYA, N. V., SOMASEKHARA, S., Indian J. Pharm., **36**, 1974, p. 103.
59. GEIGY, A.G., Brevet Anglia, 1003478, 1965.
60. LEVI, M., MARKOV, K., RVLOVA, A., Fr. Nauchnoissled. Khim Farm. Inst., **8**, 1972, p. 135; C.A. **79**, 1973, 53164r.
61. ABBRUZZESE, L., GOZZO, E., ROSSI, G., Brevet R.F.G., 26116090, 1976.
62. BALICA, GH., VERNESCU, I., MAIOR O., Brevet R.S.R., 63940. 1977.
63. MUKHOPADHYAY, R., PATHAK, B., J. Indian Chem. Soc., **53**, 1976, p. 1038.
64. BRODNIK, T., Brevet R.F.G., 2342005, 1974.
65. GERSHON, H., J. Med. Chem., **15**, 1972, p. 987.
66. GERSHON, H., McNEIL, M., J. Org. Chem., **35**, 1970, p. 3993.
67. ULRICH, M., HRIEKY, M., NOVACEK, A., Brevet Cehoslovacia, 153604, 1971.
68. KHARIZANOVA, Y., SEMIOVA, V., Tr. Nauchnoissled. Khim. Farm, Inst. 7, 1972, p. 423; C.A. 79, 1973, 27787e.
69. ZUEV, A. P., TIMOCHINA, I. A., FELOTSYNA, M. I., Brevet U.R.S.S., 591467, 1978.
70. KNAUSEL, F., Dermatologia, **145**, 1972, p. 233.
71. WILKINSON, G. T., Vet, Rec., **92**, 1973, p. 92.
72. ANGELOVA, O., VASILIEV, R., Tr. Nauchnoissled. Khim-Farm. Inst., **8**, 1972, p. 267; C.A. **79**, 1973, 28024r.
73. DAOULAS, R., FLOCH, J. J., LABOUCHE, F., PREMEL, Y., Nouv. Presse Med., **2**, 1973, p. 1135.
74. GIRAULT, P., PERRONNET, J., Brevet R.F.G., 2344040, 1974.
75. FREIXAS, B. J., Brevet Spania, 490344, 1981; C.A. **95**, 1981, p. 169012c
76. MATEVOSYAN, J. N., KARAKHANYAN, S. A., DZOHRUARBYAN, A. G., VARTONYAN, E. A., Brevet U.R.S.S., 654615, 1979.
77. SHAH, J. J., J. Pharm, Sci., **66**, 1977, p. 440.
78. BANKOVSKIS, J., CIRULE, M., Brevet U.R.S.S., 558912, 1977.
79. BANKOVSKIS, J., CIRULE, M., Brevet U.R.S.S., 553245, 1977.
80. BANKOVSKIS, J., CIRULE, M., BURSILOVSKII, P. J., TILINSKAYA I. A., Khim. Geterotsikl. Soedin., **11**, 1979, p. 1501.
81. POLUDNENKO, V. G., CHEKHUTA, V. G. Brevet, U.R.S.S., 476258, 1975.
82. PATWA, B. S., PARIKH, A. R., J. Inst. Chem., **48**, 1976, p. 116; C.A. 86, 1977, 29598u.
83. UKAI, L., HIROSE, K., KAWASE, S., Yakugaku Zasshi, **92**, 1972, p. 836.
84. GORBACHEVA, I. N., KOZLOVA, S. E., Brevet U.R.S.S., 486682, 1976; C.A. **85**, 1976, 7266e.
85. HABIB, N. S., TAWIL, G. G., Sci. Pharm, **49**, 1981, p. 42.
86. BACH, G., Brevet R.F.G. 2540588, 1976.
87. HODEL, E., Brevet S.U.A. 3113135, 1963.
88. UHLEMANN, E., MICKLER, W., LUDWIG, E., KLOSE, G., J. Prakt. Chem. **323**, 1981, p. 521.
89. * * * Yoshitomi Pharmaceutical-Industries, Ltd., Brevet Japonia 21616166, 1963; C.A. **66**, 1967, 55409 h.
90. * * * Farbenfabriken Bayer A—G., Brevet Olanda 6603294, 1966; C.A. **66**, 1967, 55410b.
91. NURIDZAHANYAN, K. K., KUZNETSOVA, G. V., Brevet U.R.S.S., 349296, 1973.
92. KARSTEN, K. S., KARABINOS, J. V., Brevet S.U.A. 3940916, 1976,
93. CIBA Ltd., Brevet Olanda 6606695, 1966; C.A. **67**, 1967, 21843a,
94. MUKHERJEE, S. L., SOMESEKHARA, S., Brevet India 116398. 1974; C.A. **81**, 1974, 169444f.
95. HODEL, E., Brevet Franţa, 1450570, 1966.

96. NIKLES, E., Brevet R.F.G. 2144976, 1972.
97. PERRONNET, J., GIRAULT, P., Brevet Franţa 2241541, 1975.
98. ROMANATHAN, J. D., NAMBOTHIRI, V. G., J. Indian Chem. Soc., **55**, 1978, p. 1036.
99. HAGEMANN, G., Brevet R.F.G. 2123639, 1971.
100. PERRONNET, J., GIRAULT, P., Brevet R.F.G. 2138317, 1972.
101. * * * CIBA Ltd., Brevet Franţa 1484002, 1967.
102. BELEJOVA, J., MUELLER, Z., GLECHVALOVA, D., Brevet Cehoslovacia 162165, 1976.
103. BAICU, T., LEONTE, M., JILVEANU, A., GEORGESCU, M. LEONTE, A. Brevet R.S.R. 68352, 1980.
104. MAYSINGER, D., MOORIN, M., DOORZAK, J., Chemotherapy, **26**, 1980, p. 263; C.A. **93**, 1981, 62318p.
105. NATH, J. P., DASH, M., SATRUSSALYA, S. C., Mahapatra, G. N., Indian J. Chem. Sect. B, **20**, 1981, p. 606.
106. TAK, B. K., SAKENA, J. P., Indian, J. Appl. Chem., **35**, 1972, p. 126.
107. PHILIPS, J. P., FERNANDO, Q., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3768.
108. BURCHALTER, J. H., TENDICK, F. H., JONES, E. M., J. Am. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 1894.
109. THOMPSON, P. E., J. Trop. Med. Hyg., **4**, 1955, p. 224.
110. FIELDS, E. K. BREHM, A. E., Brevet S.U.A. 2933379, 1960.
111. FIELDS, E. K., Brevet S.U.A. 2948680, 1960.
112. MOEHRLE, H., MILLER, C., WENDISCH, D., Chem. Ber., **101**, 1974, p. 2675.
113. ACHARYA, J. N., THAKHER, K. A., J. Indian Chem. Soc. **53**, 1976, p. 172.
114. COMBES, G., MESNIER, M., Brevet Franţa 2160718, 1973.
115. EDGERTON, Wm. H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5209.
116. BALAKIN, V. M., GLUKHICH, V. V., Zh. Obshcch. Khim., **48**, 1978, p. 2782.
117. BALICA, G. BÎRZU, I., BRAŞOVEANU, L., Brevet R.S.R. 63940, 1978.
118. SCHNUR, R. C., Brevet S.U.A. 4176185, 1979.

Lucrat în redacţie: 3.III.1983

recenzii

* * * The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy. **Abordarea multinucleară a spectroscopiei RMN.** Ed. Joseph B. Lambert şi Frank G. Riddell, 1983, 548 pag.

Cartea face parte din seria de publicaţii, editate de către Consiliul Internaţional al Editorilor, în colaborare cu NATO — Scientific Affairs Division. Aceste publicaţii prezintă rezultatele activităţii desfăşurate sub egida Comitetului Ştiinţific NATO şi au scopul de a răspîndi progresele din domeniul ştiinţei, al cunoştinţelor tehnologice şi de a ilustra strînsa legătură între diferitele ştiinţe.

Autorii celor 22 de capitole s-au străduit să examineze şi să prezinte progresele făcute în domeniul rezonanţei magnetice multinucleare.

Este bine cunoscută importanţa rezonanţei magnetice nucleare în elucidarea structurilor chimice. Pînă în deceniul trecut, posibilităţile RMN se mărgineau la proton şi alte cîteva elemente, celelalte nuclee fiind mai puţin studiate. De asemenea, această metodă se limita, îndeosebi, la chimia organică.

În ultimii 10 ani, rezonanţa magnetică nucleară a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă, posibilităţile ei de aplicare extinzîndu-se, de la chimia organică, la cea anorganică şi biochimie, de la lichide, la solide, devenind, astfel, o metodă deosebit de laborioasă de investigare a structurii materiei.

Lucrarea începe prin prezentarea unui tabel complet al proprietăţilor nucleelor magnetice active, cuprinzînd numărul cuantic de spin, abundenţa naturală, momentul de cuadrupol, raportul giromagnetic şi frecvenţa de rezonanţă.

Iată, pe scurt, conţinutul celor 22 de capitole.

Primele 5 capitole tratează probleme generale ale rezonanţei magnetice multinucleare. Astfel, în capitolul 1, sînt tratate probleme de echipamente şi procedee de detecţie. Capitolul următor se ocupă cu calculul şi unele aplicaţii ale ecranării nucleare. Ecranarea nucleară oferă o bază, pentru înţelegerea anturajului electronic şi molecular al nucleului. Prin studiul spectrului în RMN al diferitelor nuclee, dintr-o moleculă dată, este posibil a obţine o cunoaştere intimă a distribuţiei electronice. O teorie valabilă a ecranării nucleare poate contribui la identificarea conformaţiei sau a structurii speciei examinate, prin compararea ecranării observate, cu cea calculată. În cel de al 3-lea capitol, este tratată problema calculului cuplajului spin — spin. Se trec, de asemenea, în revistă cele mai frecvente tehnici întîlnite, privind interpretarea cuplajelor spin — spin. Capitolul următor se ocupă de procese de relaxare în RMN. Se pune un accent special pe semnificaţia fizică a conceptului de relaxare şi se arată importanţa fundamentală şi generală a fenomenului de relaxare. Sistemele al căror echilibru este deranjat, prin schimbarea uneia din variabilele de stare, vor reveni la echilibru prin procese de relaxare. În capitolul 5, sînt examinate tendinţele din procesele RMN dinamice. Capitolul 6 este consacrat rezonanţei magnetice nucleare, pe solide. Se arată deosebirea principală, din punct de vedere experimental, dintre spectrul în RMN, la solide şi lichide izotrope, sau soluţii, şi anume, faptul că spectrele solidelor sînt, în general, mai întinse şi mai puţin caracteristice. Experienţa a arătat că spectrele solidelor conţin informaţii utile, privind interacţiunile dependente de orientare sau anizotropice, iar autorul prezintă importanţa acestora şi modul în care pot fi înlăturate, selectiv, aceste interacţiuni din spectru, pentru a putea releva interacţiunile mici, cum ar fi deplasarea chimică, atît de importantă în spectrul în RMN, pe starea de soluţie. Următoarele 3 capitole sînt consacrate aplicaţiilor RMN de înaltă rezoluţie, a deuteriului (în sisteme izotrope şi anizotrope) şi a tritiului. Sînt discutate exemple de utilizare a RMN a ^{2}H pentru soluţionarea problemelor de stereochimie, elucidarea mecanismului reacţiilor chimice şi a transformărilor biochimice. Sînt discutate proprietăţile magnetice nucleare ale tritiului şi sensibilitatea lui la detectarea în RMN.

În următoarele două capitole, este tratată spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară a azotului (^{14}N, ^{15}N) şi a oxigenului (^{17}O). Sînt discutate, pe scurt, aspecte experimentale, asociate cu cei doi izotopi naturali ai azotului şi utilitatea spectrelor în RMN ale acestui element, pentru examinarea dinamicii moleculare. Se arată importanţa nucleului de ^{17}O, adesea neglijat, ca nucleu de studiu prin tehnica RMN.

În următoarele trei capitole, este tratată spectroscopia în RMN a metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, precum şi aplicaţiile biologice ale celor din urmă. Sînt discutate proprietăţile RMN ale nucleelor acestor metale, probleme experimentale, ce derivă din abundenţa naturală, relativ scăzută, raportul giromagnetic mic şi momentul de cuadrupol al celor mai multe metale alcaline-pămîntoase. Datorită acestor deficienţe, nu este surprinzător faptul că studiul RMN pe ^{25}Mg şi ^{43}Ca este de dată recentă, deşi importanţa acestor elemente, în sisteme biologice, este bine cunoscută. Se prezintă cîteva exemple, privind modul de utilizare a ^{25}Mg şi ^{43}Ca, pentru obţinerea informaţiilor, privind legarea metalului de proteine şi de alte molecule, importante din punct de vedere biologic. Unele din informaţiile ce pot fi obţinute pe această cale sînt, practic, imposibil de obţinut, prin alte metode.

În următoarele 5 capitole, este prezentată spectroscopia în RMN a atomilor din grupele III, IV (pe soluţii şi solide), V şi VI.

În capitolul 20, este tratată spectroscopia în RMN a halogenilor. Izotopii stabili ai halogenilor (^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br, ^{79}Br, ^{127}I) au, toţi, nuclee magnetice cu momente de cuadrupol. Se arată că studiul nucleelor cuadrupolare poate oferi informaţii unice şi valoroase, asupra diversităţii sistemelor fizico-chimice şi biologice.

Relaxarea nucleelor cuadrupolare este, în general, mult mai simplu de interpretat, decît relaxarea nucleelor necuadrupolare. Studiul relaxării cuadrupolare poate furniza informaţii valoroase, privind reorientarea moleculară şi asocierea în lichide.

În ultimele două capitole, autorii se ocupă de spectroscopia în RMN a metalelor tranziţionale şi aplicarea spectroscopiei în RMN a ^{113}Cd, nucleu reprezentativ de spin 1/2, în chimia bioanorganică.

Autorii îşi exprimă speranţa că, prin materialul prezentat, vor reuşi, cel puţin, să demonstreze intensele cercetări şi dezvoltări, din domeniul spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară, din ultimii 10 ani şi din prezent.

Bibliografia care a stat la baza acestui volum cuprinde, în total, un număr de 1007 indicaţii. Volumul este prevăzut cu un index de autori şi unul pe subiecte, în ordine alfabetică, precum şi cu o listă a participanţilor.

Prin materialul prezentat şi sistematizarea fiecărui capitol, volumul reprezintă un material documentar valoros, util tuturor specialiştilor ce lucrează în domeniul spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară şi chimiştilor şi biochimiştilor, preocupaţi de probleme de structură şi mecanisme de reacţie.

E. BARBACARU

GEORGETA M. GHERASIM
ION ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina.

I. Studiul structurii 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei și al comportării față de *n*-butilamină

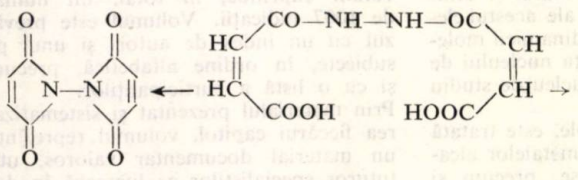
C.Z.: 547. 298. 6: 547. 233

Structura și proprietățile 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei (BCAH) au fost cercetate, cu scopul determinării reactivității sale. Această combinație prezintă o structură simetrică, conjugată, iar moleculele sale sînt puternic asociate, prin punți de hidrogen; solvenții aprotici dipolari favorizează structurile iminolice. Comportarea BCAH, față de n-butil-amină, depinde de natura solventului și de temperatura de reacție. Mediile acide și temperaturile ridicate conduc la formarea structurilor dioxo-piridazinice, iar solvenții aprotici dipolari și temperaturile joase favorizează reacția de adiție. Structura produșilor de reacție a fost confirmată prin analize chimice și spectrale.

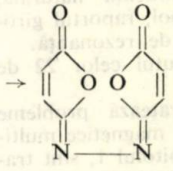
The structure and properties of 1,2-bis (3-carboxyacryloyl) hydrazine (BCAH) have been investigated in order to establish its reactivity. This compound has a conjugated symmetrical structure and its molecules are associated by hidrogen bridges; the dipolar aprotic solvents favour the iminolic structures. The behaviour of BCAH to n-butylamine depends on the nature of the solvent and on the reaction temperature. The acid media and high temperatures lead to the formation of dioxopyridazinic structures but the dipolar aprotic solvents and low temperatures favour the addition reactions. Chemical and spectrat proofs of the structures of the reaction products are given.

Строение и свойства 1,2-бис(3-карбоксиакрилоил)гидразина были изучены с целью определения его реакционоспособности. Это соединение обладает симметрической, сопряженной структурой, а его молекулы сильно ассоциированы водородными мостиками; апротые диполярные растворители благоприятствуют иминольным структурам. Поведение продукта по отношению к н-бутиламину зависит от природы растворителя и температуры реакции. Кислые среды и высокие температуры приводят к образованию диоксо-пиридазиновых структур, а апротые диполярные растворители и низкие температуры благоприятствуют реакции присоединения. Структура продуктов реакции была подтверждена химическим и спектральным анализом.

Studiile întreprinse [1—3] asupra reacției de ciclodeshidratare a 1,2-bis(3-carboxiacriloil) hidrazinei (BCAH) (I) au arătat că această combinație nu se ciclizează la N, N'-bismaleinimida (II), în condițiile de obținere a compușilor maleinimidici [4], ci rezultă N,N'-bisizomaleinimida (III):



(II) (I)



(III)

Datorită structurii sale simetrice, este de așteptat ca BCAH (I) să se comporte diferit, în diverse condiții de reacție. Acest fapt a determinat să se întreprindă un studiu detaliat asupra structurii BCAH (I), ceea ce a dus la explicarea comportării sale față de diferiți reactanți, primul fiind *n*-butilamina.

Structura 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei

BCAH (I) este caracterizată prin simetrie și bifuncționalitate: conține două legături etilenice acti-

Dr. chim. GEORGETA GHERASIM și prof. dr. doc. ION ZUGRĂVESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

vate, două grupe carboxilice și o grupă hidrazidică, toate fiind situate în poziție α una față de alta. Ca urmare, se poate presupune că, de-a lungul întregii molecule, ar exista o conjugare continuă $p-\pi$, atomii de hidrogen fiind implicați în punți de hidrogen inter- sau intramoleculare. La această ipoteză s-a ajuns în urma studiilor efectuate asupra spectrelor în IR și RMN ale combinației (I).

Cercetările întreprinse pe spectrele cu raze X ale diacil-1, 2-hidrazinelor (IV) [5] au evidențiat existența unei configurații *ZEZ*, în stare cristalină. Pe de altă parte, studiile spectrelor RMN ale combinațiilor (IV) [5, 6] au reliefat că, în soluție, configurațiile *E* și *Z* ar exista sub forma unui amestec la echilibru, dimetilsulfoxidul favorizînd configurația *Z*.

$(R_1—OC—NH)_2$
(IV)

În cele ce urmează, se vor prezenta caracteristicile spectrale ale BCAH și concluziile ce se desprind din studiul lor.

În acid trifluoracetic, spectrul RMN al BCAH (I) indică două picuri (δ, p.p.m., la 25°): un singlet la 6,73, atribuit protonilor *cis*-etilenici, și un al doilea singlet, la 7,2, atribuit protonilor hidrazidici, raportul ariilor fiind, respectiv, 2:1.

Polaritatea DMSO influențează poziția picurilor din spectrele RMN ale BCAH. La temperatura camerei, spectrul prezintă o bandă lată situată între 9 și 15 p.p.m., atribuită protonilor hidrazidici și carboxilici în configurație *Z* și *E* la echilibru și un singlet la 6,2 p.p.m., atribuit protonilor etilenici. Insolubilitatea BCAH în CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CS_2 și solubilitatea mică în apă nu au permis studii detaliate, la temperaturi joase.

Spectrul în IR aduce noi dovezi în favoarea structurilor puternic conjugate ale BCAH (I), astfel (cm^{-1}): două semnale intense între 2700—3000 și 2500—2600, atribuite structurilor iminolice (ν_{OH} și, respectiv, rezonanță Fermi între ν_{OH} și o armonică $2\delta_{OH}$), un umăr mediu la 1620 ($\nu_{C=N}$) și un semnal mediu ascuțit la 1440, specific frecvenței de deformație a iminolilor. De altfel, se cunosc procesele de enolizare care se produc la combinațiile ce conțin grupe $-CO-\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}}-NH-$ [7] sau $-CO-\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH$ [8] evidențiate prin frecvențe specifice în spectrul în IR, semnale ce apar și în cazul BCAH: un semnal lat dantelat între 1535 și 1640, având intensitatea mai mare decît $\nu_{C=O}$, datorat prezenței legăturilor de hidrogen intramoleculare.

Între 1540 și 1580, apare un semnal larg, foarte intens, dantelat, ce conține, probabil, vibrații de valență C=C conjugat cu C=O în formă cisoid (1580, umăr intens) și frecvența amidă (I). Celelalte vibrații amidice apar la 1500 (intens, larg — amidă II), la 1260 (umăr intens — amidă III), la 750 (mediu ascuțit — amidă V, pentru amide secundare puternic asociate), la 645 (intens, ascuțit — amidă IV conjugat cu CH=CH) și la 624 (umăr mediu — amidă VI).

Prezența grupei COOH se evidențiază prin semnale satelit între 3000 și 2700 (intense, largi) ce conțin și banda ν_{OH} implicată în punți de hidrogen, între 2640 și 2360 (slabe și late) și între 1900 și 1800 (slabe și late) întîlnite în cazul amidoacizilor conjugați [7, 8]. Alte frecvențe specifice grupei carboxilice sînt: 1705 (umăr slab — $\nu_{C=O}$ simetric), 1680 (intens, ascuțit — $\nu_{C=O}$ asimetric conjugat), 1250 și 1225 (foarte intense, ascuțite — combinații între vibrațiile de valență ν_{C-O} și vibrațiile de deformație δ_{OH} caracteristice acizilor nesaturați) și 938 (mediu, ascuțit — vibrații de deformație în afara planului δ_{OH}).

Semnalele legăturii nesaturate —CH=CH—, conjugată fie cu grupa C=O carboxilică, fie cu grupa C=O hidrazidică, apar în cadrul benzii foarte intense de la 1580—1540, la 1412 (slab, lat — $\delta_{=CH}$ *cis*, în plan), la 862 (intens, ascuțit — $\delta_{=CH}$ *cis*, în afara planului) la 423 (mediu, ascuțit — conjugare între —HC=CH— și C=O hidrazidic) și la 342 (mediu, ascuțit — conjugare între —HC=CH— și grupa carboxilică).

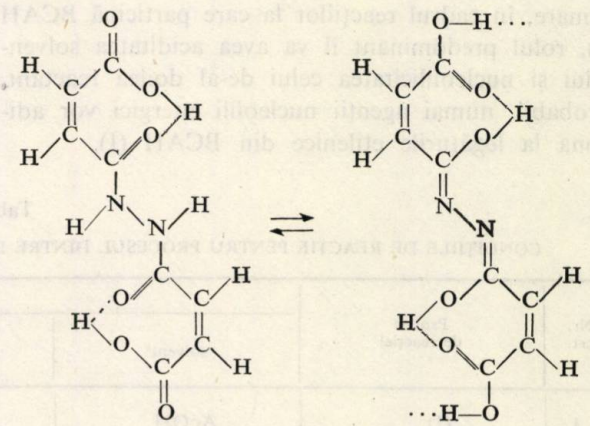
Atribuirea tuturor semnalelor din spectrele în IR și RMN ale BCAH s-a efectuat pe baza datelor existente în literatura de specialitate, utilizînd compuși cu structură similară, puternic conjugați și asociați [5—17], ca și sărurile de sodiu și potasiu ale BCAH (I).

Datele spectrale (IR și RMN) furnizate de BCAH — combinație oarecum similară diacilhidrazinelor (IV) — au dus la următoarele concluzii:

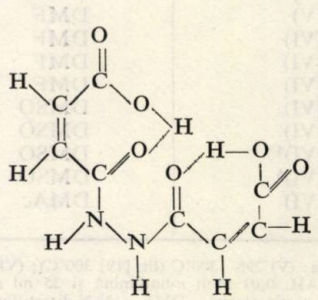
1) poziția semnalelor RMN depinde de temperatură și de natura solventului;

2) în stare cristalină, configurația predominantă ar fi *ZEZ* (I*a*, *b*) moleculele fiind puternic asociate prin punți de hidrogen intermoleculare;

3) spectrele în IR prezintă semnale caracteristice iminolilor (I*b*);



(I*a*) (I*b*)



(I*c*)

4) în soluții acide (acid trifluoracetic), structura iminolică ar dispărea, moleculele aflîndu-se, probabil, în configurație *ZZZ* (*Ic*), similar combinațiilor (IV);

5) în solvenți aprotici dipolari, ar exista un echilibru între configurațiile *Z* și *E*, echilibru deplasat către forma *Z*;

6) Moleculele de BCAH sînt puternic conjugate, spectrele în IR fiind caracterizate prin benzi de absorbție specifice fenomenelor de conjugare $p-\pi$.

Proprietățile BCAH (I)

BCAH (I) produce efervescență în soluțiile bicarbonaților alcalini, se solvă în soluții amoniacale, iar soluțiile hidroxizilor alcalini (KOH, NaOH) formează sărurile corespunzătoare.

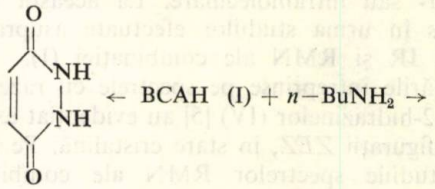
Combinația (I) este solubilă numai în solvenți aprotici dipolari și în acid trifluoracetic și este insolubilă sau greu solubilă în solvenții nepolari și în cei protici. Această comportare pledează pentru existența unor punți de hidrogen intense.

Pe de altă parte, reacția pozitivă față de clorura ferică confirmă structura iminolică (*Ib*) pusă în evidență pe cale spectrală. Această reacție este specifică fenolilor [18].

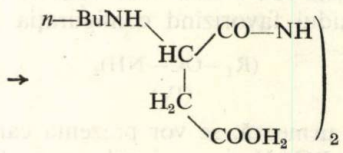
Din datele prezentate se desprinde concluzia că, în diverse condiții de reacție sau în prezența agenților nucleofili, BCAH (I) se va comporta în mod diferit. Conjugarea continuă și prezența grupelor puternic atrăgătoare de electroni (efect — *E* intens) ar determina o micșorare avansată a densității de electroni la nivelul celor două legături olefinice. Ca urmare, în cadrul reacțiilor la care participă BCAH (I), rolul predominant îl va avea aciditatea solventului și nucleofilicitatea celui de-al doilea reactant. Probabil, numai agenții nucleofili energici vor adiționa la legăturile etilenice din BCAH (I).

Studiul comportării BCAH (I) față de n-butilamină

În diferite condiții de reacție (tabelul 1), comportarea BCAH (I) față de *n*-butilamină este neașteptată (schema 1).



(V)



(VI)

n-Butilamina nu reacționează cu BCAH (I) în AcOH la temperatura camerei, iar ridicarea temperaturii conduce la 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxopiridazina (hidrazida maleică) (V) (tabelul 1). Același produs se formează și în cazul utilizării HCOOH sau a DMF în prezența catalizatorului acid (AcOH) (tabelul 1).

Produsul de adiție (VI), 1,2-bis(α-aminobutilsuccinoil)hidrazina, rezultă numai în solvenți aprotici dipolari. Ridicarea temperaturii peste 50°C, defavorizează procesul, probabil, datorită unor reacții secundare (tabelul 1).

Ținînd cont de structura specifică a BCAH (I) și de comportarea sa în medii acide, se pare că bazicitatea *n*-butilaminei ($pK_a = 10{,}66$ [20]) reprezintă factorul esențial în producerea acestor reacții. Astfel, la temperatura camerei, *n*-butilamina formează o sare cu solventul acid (AcOH, HCOOH) și, deoarece dubla legătură etilenică a BCAH (I) este deficitară în electroni, un atac prin $n\text{-BuNH}_3^+$ pare improbabil.

Tabelul 1

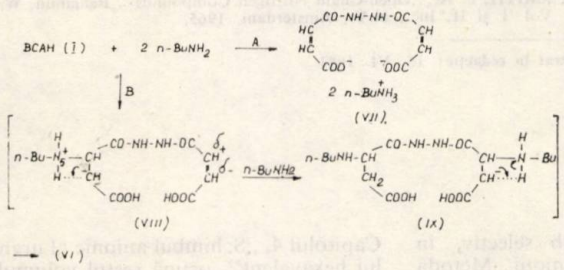
CONDIȚIILE DE REACȚIE PENTRU PROCESUL DINTRE BCAH (I) ȘI *n*-BUTILAMINĂ ȘI PRODUSELE CORESPUNZĂTOARE

Nr. crt.	Produs de reacție[1]	Condiții de reacție[2]				η, %
		solvent[3]	T, °C	t, hr	Catalizator, ml	
1	(I)	AcOH	25	4	—	97,0
2	(V)	HCOOH	50	4	—	84,6
3	(V)	AcOH	Reflux	4	—	83,2
4	(V)	DMF	140	4	AcOH (0,5)	60,0
5	(VI)	DMF	25	48	—	12,8
6	(VI)	DMF	50	8	—	28,3
7	(VI)	DMF	140	4	—	16,5
8	(VI)	DMSO	25	48	—	21,8
9	(VI)	DMSO	50	8	—	60,7
10	(VI)[4]	DMSO	50	8	—	71,4
11	(VI)[5]	DMSO	50	8	—	30,2
12	(VI)	DMAc	50	8	—	42,6

[1] puncte de topire: (V) 298—300°C (lit. [19] 300°C); (VI) 253—255°C desc.;
[2] 0,005 moli BCAH, 0,01 moli *n*-butilmină și 25 ml solvent, cu excepția nr. 10 și 11;
[3] AcOH — acid acetic glacial, DMF = N,N-dimetilformamidă, DMSO = dimetilsulfoxid, DMAc = N,N-dimetilacetamidă;
[4] 0,005 moli BCAH și 0,02 moli *n*-butilamină;
[5] 0,005 moli BCAH și 0,005 moli *n*-butilmină.

Formarea hidrazidei (V) la temperaturi ridicate pledează în favoarea acestei ipoteze.

În solvenţi aprotici dipolari, la temperaturi medii, fiind favorizată structura iminolică (Ib), posibilitatea de scindare a BCAH (I) este redusă. Ca urmare, agentul nucleofil se adiţionează la centrul electrofil al dublei legături etilenice din BCAH (I) (schema 2).



Deoarece probabilitatea ciocnirilor trimoleculare este redusă, se pare că atacul nucleofil al aminei se produce în trepte, cu formarea unor intermediari ionici (VIII) şi (IX), care conduc la produsul final (VI), treapta de ionizare fiind favorizată de solvenţii aprotici dipolari (schema 2, calea B).

Datorită aciditătii sale, în contact cu *n*-butilamina, BCAH (I) ar forma săruri de tipul (VII) (schema 2, calea *A*), ceea ce ar ecrana centrul nucleofil al aminei. În acest mod, s-ar putea explica randamentele scăzute în produsul (VI) (tabelul 1). Prin creşterea concentraţiei de amină, procesul A regresează, iar valoarea randamentului în acidul (VI) creşte (tabelul 1). Formarea sărurilor (VII) a fost evidenţiată prin măsurători conductometrice (tabelul 2).

Structura combinaţiilor (V) şi (VI) a fost confirmată pe cale analitică şi spectrală. Produsul (VI) prezintă o reacţie negativă faţă de soluţiile de $FeCl_3$, iar punctul de topire în amestec al hidrazidei (V) cu o probă de hidrazidă maleică, preparată conform unei metode descrise în literatură [19], a variat cu 3—4°.

Datorită structurii deosebite a BCAH (I), comportarea ei faţă de arilamine ar putea fi diferită. Studiile ulterioare, vor elucida această problemă.

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR CONDUCTOMETRICE EFECTUATE CU SOLUŢII OMOGENE ÎN DMF (25 ml)*.

Compus, moli	C, μS
DMF	2,14
DMF + BCAH (0,005)	19,00
DMF + BCAH (0,05) + + *n*-$BuNH_2$ (0,01)	365,30

* Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui conductometru tip CDM — 2d (Radiometer), utilizînd o celulă radiometrică tip CDC — 114.

Partea experimentală

Punctele de topire au fost luate în capilare deschise, utilizînd un aparat tip Gallenkamp. Analizele elementare au fost efectuate cu ajutorul unui aparat de analiză Mod. 1102 Carlo Erba. Spectrele în IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru tip Unicam-SP-200, pe pastile de KBr. Spectrele de RMN au fost înregistrate cu un aparat tip Jeol-60. Solvenţii utilizaţi în această lucrare au fost purificaţi prin metode clasice.

1,2-Bis(3-carboxiacriloid)hidrazina (I) (BCAH) a fost sintetizată conform metodei lui Hedaya şi colab. [1], din anhidridă maleică (2 moli) şi hidrat de hidrazină 99% (1 mol), în acid acetic glacial. P.t. = 182 —184°C (lit. [1] 183—184°C). Calculat pentru: $C_8H_8N_2O_6$: C = 42,11; H = 3,53; N = 12,28. Găsite C = 41,89; H = 3,52; N = 12,12. Caracteristicile spectrale sînt prezentate în cadrul lucrării.

1,2,3,6-Tetrahidro-3,6-dioxopiridazina (V) a rezultat ca urmare a scindării moleculelor de BCAH (I), în condiţiile de reacţie prezentate în tabelul 1. Compusul original a fost preparat conform unei metode descrise în literatura de specialitate, [19], cu scopul comparării proprietăţilor sale cu cele ale combinaţiei (V). P.t. = 297—300°C (lit. [19] 300°C), iar punctul de topire în amestec, 295—299°C. Calculat pentru $C_4H_4N_2O_2$: C = 42,86; H = 3,60; N = 24,99. Găsit: C = 42,61; H = 3,56; N = 24,54.

Spectrul în IR (KBr, cm^{-1}): 3 165, 3 065, 2 965, 2 605, 1 665, 1 555, 1 425, 1 275, 1 215, 1 135, 1 015, 845, 825.

Spectrul de RMN (δ, p.p.m.): 7.68, în acid trifluoracetic, la temperatura camerei.

1,2-Bis-(α-aminobutilsuccinoil)hidrazina (VI) a fost obţinută în condiţiile de reacţie prezentate în tabelul 1 P.t. = 253—255°C desc. Calculat pentru $C_{16}H_{30}N_4O_6$: C = 51,32; H = 8,08; N = 14,96. Găsit: C = 51,05; H = 7,88; N = 14,62.

Spectrul în IR (KBr, cm^{-1}): 3 235, 3 220, 2 960, 2 925, 2 870, 2 865, 2 860—2200 (semnal prelungit, avînd intensitatea tot mai slabă către 2 200, caracteristic acizilor saturaţi), 1 705, 1 600, 1 490, 1 470, 1 385, 1 365, 1283, 1220, 1160,1065, 890, 860, 790, 775, 738, 685, 555, 475.

Concluzii

1. Studiile efectuate asupra structurii şi proprietăţilor spectrale ale BCAH (I) au relevat faptul că moleculele acestei combinaţii sînt puternic conjugate şi asociate prin punţi de hidrogen. În solvenţi aprotici dipolari, sînt favorizate configuraţiile *Z* şi *E* la echilibru, predominantă fiind configuraţia *Z* iminolică, iar în mediu acid, această configuraţie ar dispărea.

2. În solvenţi aprotici dipolari, *n*-butilamina se adiţionează la BCAH (I), pe cînd în mediu acid, la temperaturi ridicate, se produce o scindare a moleculelor de BCAH, cu formarea hidrazidei maleice.

Bibliografie

1. HEDAYA, E., HINMAN, R. L. şi THEODOROPULOS, S., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 1311.
2. RUBINSTEIN, H., SKARBEK, J. E. şi FEUER, H., ibid., **36**, 1971, p. 3372
3. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Europ. Polymer J., **14**, 197g, p. 985.
4. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chim. Bucureşti, **32**, nr. 11, 1981, p. 1047.
5. BOUCHET, PH., ELGUERO, J, JACQUIER, R. şi PEREILLO, J. M., Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 2264.
   ALCADE, E., DE MENDOZA, J. şi ELGUERO, J., Org. Magn. Resonance, **4**, 1972, p. 733
7. GRASSELLI, J. G., „Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", M.S., Res. Eng. Dept., Cleveland, Ohio, 1977, p. A-40.
8. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. D., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 248,275.
9. SILBERG, I., „Spectroscopia de RMN a compuşilor organici", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978, p. 230.
10. FAN, Y. L., Macromolecules, **9**, 1976, p. 7 şi **10**, 1977, p. 469.
11. MATROSOV, E. I. şi KABACHNIKOV, M. I., Spectrochim. Acta, **28**, A, 1972, p. 191
12. COGROSI, C., ibid., **28**, A 1972, p. 855
13. HAYES, W. P. şi TIMMONS, C. J., ibid., **24** A, 1968, p. 323
14. MESLEY, R. J., ibid., **26** A, 1970, p. 1427
15. SETH-PAUL, W. A. şi VAN DUYSE, A., ibod., **28** A, 1972, p. 211.
16. MASHIMA, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1962, p. 332
17. McKILLIP, W. J., SEDOR, E. A., Culbertson, B. M. şi Wawzonek, S., Chem. Revs., 73, 1973, p. 255
18. ALBERT, F. şi GREFF, C., „Analiza compuşilor organici", Ed. tehnică, Bucureşti, 1962, p. 238.
19. FEUER, H., WHITE, E. H. şi WYMAN, J. E., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3790
20. SMITH, P. A., „Open-Chain Nitrogen Compounds", Benjamin, W. A., Vol I şi II. Inc., N.Y., Amsterdam, 1965,

Intrat în redacţie: 15. VI. 1981

recenzie

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Volume D 3. Anion Exchange of Uranium. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. U. Uraniu. Volum suplimentar D 3. Schimbul anionic al uraniului.** Springer Verlag, Berlin, 1982, 405 p.

În completarea seriei de suplimente ale tratatului Gmelin, consacrate uraniului, volumul prezintă o problemă deosebit de importantă din chimia şi tehnologia acestui element. Schimbul anionic este una din principalele metode utilizate pentru separarea, izolarea şi purificarea uraniului, aplicată, nu numai la scară de laborator, ci şi în industrie, în procesele hidrometalurgice de extragere a uraniului din minereuri, ca şi la recuperarea din soluţiile uzate sau diluate. Încă din 1950, utilizarea schimbătorilor de ioni, la scară industrială, era aplicată, pentru tratarea apelor şi separarea uraniului. Procesul de schimb anionic a fost elaborat în anii 1949—50, cînd s-a stabilit că uraniul este absorbit de răşinile schimbătoare de anioni (săruri cuaternare de amoniu). Cercetat simultan, în mai multe laboratoare din Statele Unite, Anglia şi Africa de Sud, procedeul a fost aplicat, la scară industrială, pentru prima dată, în 1952, în Republica Sud-Africană. În scurt timp, numărul fabricilor care aplicau procedeul se ridica la 60.

Separarea uraniului prin schimb anionic se bazează pe formarea de complecşi anionici, cu ionul carbonat sau sulfat, complecşi care se absorb selectiv, în răşini schimbătoare de anioni. Metoda permite, nu numai concentrarea uraniului din soluţii, ci şi separarea de alte metale, inclusiv separarea uraniului, plutoniului, actinidelor şi a produşilor de fisiune. Metoda a fost recomandată chiar pentru separarea uraniului din apa de mare şi din soluţiile rămase de la prelucarea rocilor fostatice, în industria îngrăşămintelor. Evident, în toate aceste procese, participă uraniul hexavalent, ca ion uranil. Schimbul anionic al uraniului tetravalent joacă un rol mai puţin însemnat.

Volumul recenzat sistematizează literatura publicată pînă în anul 1980 şi conţine numeroase date, din surse greu accesibile, multe dintre ele nepublicate, cum ar fi rapoartele interne ale unor firme şi centre de cercetări nucleare.

Primul capitol conţine o prezentare generală a literaturii de sinteză şi a monografiilor anterioare, precum şi a tipurilor de răşini schimbătoare de anioni, menţionînd şi cele de producţie românească (Vionit AT-1).

Capitolul 2, „Schimbul anionic al uraniului trivalent", se reduce la cîteva rînduri şi menţionează că reţinerea U (III) pe răşini schimbătoare de anioni este neînsemnată.

Capitolul 3, „Schimbul anionic al uraniului tetravalent", descrie separarea U(IV) din soluţii de cloruri şi acid clorhidric, din medii nitrice şi sulfatice, datele fiind prezentate sub formă de tabele.

Capitolul 4, „Schimbul anionic al uraniului hexavalent", ocupă restul volumului. Se prezintă, pe larg, date referitoare la separarea uraniului hexavalent (complecşi ai ionului uranil), din soluţii de fluoruri, cloruri, alte halogenuri şi pseudohalogenuri, nitraţi, fosfaţi, carbonaţi, sau agenţi de complexare organici. Sînt discutate efectele diferiţilor factori şi componenţi ai sistemelor ce conţin uraniu, informaţiile numeroase fiind, adeseori, prezentate sub formă de tabele şi grafice. Întrucît aproape fiecare minereu necesită adaptarea metodei la condiţiile concrete de compoziţie etc., varietatea de sisteme prezentate este foarte largă. Cititorul va găsi, probabil, informaţii referitoare la tipuri de sisteme foarte asemănătoare celor cu care lucrează, astfel că volumul constituie o foarte valoroasă sursă de documentare, sintetizînd experienţa unui număr mare de laboratoare, din diferite ţări.

Autorul volumului este Dr. H.O. Haug, de la Centrul de Cercetări Nucleare din Karlsruhe (R.F.G.), un foarte bun cunoscător al domeniului.

Cercetătorii angajaţi în chimia şi tehnologia proceselor de extragere, purificare şi utilizare a uraniului vor găsi, în volumul recenzat, o lucrare valoroasă din punct de vedere informativ.

I. HAIDUC

A 4-A CONSFĂTUIRE PE ŢARĂ: „CHIMIA ANALITICĂ ŞI CONTROLUL DE CALITATE"
CÎMPULUNG-MUSCEL, 17—18 MAI 1984

Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor
Comisia de chimie analitică
Consiliul Judeţean al Sindicatelor, Piteşti
Combinatul de Fire Sintetice, Cîmpulung-Muscel

organizează, în zilele de 17—18 mai 1984, la Cîmpulung-Muscel, cea de a 4-a Consfătuire pe ţară: „Chimia analitică şi controlul de calitate".

Cei ce doresc să participe cu lucrări sînt rugaţi să trimită pînă la data de 15 aprilie, a.c. un rezumat al lucrării (1 pagină dactilografiată), în două exemplare, la Ministerul Industriei Chimice (dr. Paul Gh. Zugrăvescu), sau la Institutul Politehnic Bucureşti — Facultatea de Tehnologie Chimică (prof. dr. docent George Emil Baiulescu). Acceptarea lucrărilor va fi confirmată pînă la 1 mai 1984.

RODICA VÎLCU
ZOICA CENUŞE

Calcularea coeficienţilor de activitate în sistemele benzen-alcooli butilici cu ajutorul ecuaţiei UNIFAC

C.Z.: 541.123.2:547.532:547.264

În lucrare s-au apreciat performanţele de prezicere a coeficienţilor de activitate cu ajutorul ecuaţiei UNIFAC, pentru sistemele benzen—alcooli butilici, la temperaturile de 25, 35, 45 şi 50°C. Ecuaţia permite obţinerea coeficienţilor de activitate, cu bună precizie în domeniul de compoziţie $0,1<x<0,9$. Se relevă, de asemenea, avantajele deosebite ale ecuaţiei: simplitate, flexibilitate şi abilitate, în prezicerea datelor de echilibru.

The predicting performances of the activity coefficients were evaluated by means of the UNIFAC equation for the systems benzene-butyl alcohols at temperatures of 25, 35, 45 and 50°C. The equation leads to the obtaining of activity coefficients with high accuracy in the domain of composition of 0.1×0.9. The advantages of the equation are revealed: simplicity, flexibility, and ability in predicting the equilibrium data.

В настоящей работе оценивались возможности предсказать коэффициенты активности с помощью уравнения UNIFAC *для системы бензол-бутиловые спирты при температурах 25, 35, 45 и 50°C. Уравнение позволяет получить коэффициенты активности с хорошей точностью в интервале составов $0,1<x<0,9$. Подчеркиваются особые преимущества уравнения: простота, гибкость и удобство в предсказании данных по равновесию.*

În ingineria chimică, o problemă importantă a proiectării o constituie problema separărilor. Dintre acestea, cele mai obişnuite sînt distilarea, absorbţia şi extracţia. Pentru descrierea raţională a unui astfel de proces sînt necesare informaţii cantitative asupra fazelor în echilibru ale amestecurilor multicomponente.

Datele experimentale de echilibru sînt rareori disponibile pentru condiţiile particulare de temperatură, presiune şi compoziţie, necesare în probleme de proiectare. Din această cauză este necesar să se interpoleze sau să se extrapoleze datele existente sau, cînd acestea lipsesc cu desăvîrşire, să se estimeze echilibrul dorit.

În anul 1975, Fredenslund [1] a propus, pentru estimarea datelor de echilibru, ecuaţia UNIFAC.

În această lucrare autorii îşi propun să revadă ideile de bază ale ecuaţiei UNIFAC şi, printr-un exemplu ilustrativ, să verifice performanţele de estimare cantitativă a parametrilor fazelor în echilibru.

Ecuaţia a fost dedusă din teoria qvasichimică a soluţiilor lichide propusă de Guggenheim [2], generalizată de Abrams şi Prausnitz [3] şi aplicată grupelor funcţionale care alcătuiesc moleculele, în anul 1975, de Fredenslund [1].

Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCU şi dr. chim. ZOICA CENUŞE, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.

De fapt, ideea contribuţiilor de grup este foarte veche. În anul 1925, Langmuir [4] a sugerat că interacţiunile fizice de tip van der Waals între molecule polifuncţionale pot fi estimate prin însumarea interacţiunilor între grupele funcţionale care alcătuiesc molecula. O astfel de grupă poate fi CH_3, OH, Cl, NO_2, NH_2, COOH. Langmuir afirmă că, dacă ar fi posibil să se caracterizeze cantitativ interacţiunile fizice între astfel de grupe, ar fi posibil să se aprecieze interacţiunile intermoleculare şi, în final, cu un model adecvat, să se estimeze proprietăţile termodinamice şi, deci, coeficienţii de activitate. Ecuaţia UNIFAC oferă un astfel de model.

Sugestia lui Langmuir a fost uitată pînă cînd Wilson şi Deal [5], Derr şi Deal [6] şi Ronc şi Ratcliff [7] au propus modelul ASOG, care este asemănător în principiu cu UNIFAC, dar diferă prin detalii de acesta.

În proiectare informaţiile referitoare la fazele în echilibru sînt exprimate prin constante de distribuţie:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad (I)$$

unde x_i este fracţia molară a componentului i în faza lichidă, la echilibru şi y_i — fracţia molară în fază gazoasă.

Folosind standardele termodinamice şi presupunînd comportarea reală a fazelor în echilibru:

$$K_i = \frac{\gamma_i \cdot f_i^0}{\varphi_i \cdot P} \qquad \text{(II)}$$

unde:

γ_i este coeficientul de activitate al fazei lichide, la echilibru;

f_i^0 — coeficientul de activitate al stării-standard;

φ_i — coeficientul de fugacitate;

P — presiunea totală a sistemului, la echilibru.

Pentru componenţi condensabili, în convenţia simetrică, f_i^0 este coeficientul de activitate al componentului lichid i pur, la temperatura şi presiunea sistemului, şi se calculează din:

$$f_i^0 = P_i^s \varphi_i^s \cdot \exp \int_{p_i^s}^{P} \frac{V_i^l}{RT} \, dP \qquad \text{(III)}$$

de unde se observă că sînt necesare numai datele componentului i pur pentru aprecierea lui f_i^0.

Pentru aprecierea lui φ_i^s din ecuaţia (III) se poate apela la date experimentale P—V—T pentru vaporii respectivi, sau la o ecuaţie de stare, ai cărei parametri se cunosc de obicei ecuaţia virială — sau la ecuaţii empirice, ca: Pitzer-Curl [8], Tsonopoulous [9] sau Hyden-O'Conell [10].

Pentru determinarea constantei de distribuţie, K_i, cea mai dificilă este aprecierea lui γ_i.

Ecuaţia UNIFAC conferă o metodă pentru estimarea coeficienţilor de activitate în amestecuri lichide de neelectroliţi. Pentru utilizarea acestei metode nu sînt necesare date experimentale de echilibru lichid—vapori. Este necesar să se cunoască, însă, temperatura, compoziţia sistemului, structura moleculară a fiecărui component din amestec şi parametrii de grup.

Ecuaţia care permite calcularea coeficientului de activitate, funcţie de compoziţie şi temperatură, cu modelul UNIFAC [1] şi cu modelul UNIQAC [3] împarte valoarea acestuia în două contribuţii: o contribuţie combinatorială, datorată diferenţelor de dimensiune şi de formă a moleculelor, şi o contribuţie reziduală, datorată interacţiunilor energetice:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \qquad \text{(IV)}$$

contribuţia combinatorială este aceeaşi în ambele modele:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \cdot l_j \qquad \text{(V)}$$

unde:

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \qquad \text{(VI)}$$

$$Z = 10$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \qquad \text{(VII)}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \qquad \text{(VIII)}$$

Parametrii componenţilor puri r_i şi q_i sînt, respectiv, mărimea volumelor moleculare van der Waals şi ariile suprafeţelor moleculare. Ele se calculează ca suma parametrilor volumelor de grup şi a ariilor de grup, R_k şi Q_k.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k ; \qquad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \qquad \text{(IX)}$$

unde $\gamma_k^{(i)}$ este un număr întreg şi reprezintă numărul de grupe de tip K în molecula i. Parametrii de grup R_k şi Q_k sînt obţinuţi din volume de grup van der Waals şi din ariile suprafeţelor V_k şi A_k şi sînt tabelate de Bondi [11]:

$$R_k = V_k/15,17 \quad \text{şi} \quad Q_k = A_k/2{,}5 \cdot 10^5 \qquad \text{(X)}$$

Contribuţia reziduală, γ_i^R, în UNIFAC este diferită de cea din UNIQAC:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \qquad \text{(XI)}$$

unde Γ_k este coeficientul de activitate rezidual de grup, $\Gamma_k^{(i)}$ — coeficientul de activitate al grupei k în soluţia de referinţă conţinînd numai molecule de tip i.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \right.$$

$$\left. - \sum_m \left(\theta_m \psi_{km} \Big/ \sum_n \theta_m \psi_{nm} \right) \right] \qquad \text{(XII)}$$

unde:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} ; \qquad X_m = \frac{\sum_i \nu_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k \nu_k^{(i)} x_i} \qquad \text{(XIII)}$$

X_m fiind fracţiunea grupului m în amestec, iar:

$$\varphi_{nm} = \exp \left[- a_{nm}/T \right] \qquad \text{(XIV)}$$

Parametrul a_{nm} caracterizează interacţiunile între grupele n şi m şi $a_{nm} \neq a_{mn}$.

Pe baza acestui model, s-au calculat coeficienţii de activitate în sistemele benzen-alcooli butilici. Pentru aceasta, s-au precizat grupele funcţionale care intră în alcătuirea componenţilor sistemului. Astfel: C_6H_6 conţine 6 ACH, n-C_4H_9OH conţine 1 CH_3, 3 CH_2 şi 1 OH; izobutanolul şi butanolul secundar conţin: 2 CH_3, 1 CH_2, 1 CH şi 1 OH, în timp ce butanolul terţiar conţine 3 CH_3, 1 C şi 1 OH.

Parametrii volumelor de grup şi ai ariilor de grup selectate pentru aceste grupe [12,—14] sînt indicaţi în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII VOLUMELOR ŞI ARIILOR DE GRUP R ŞI Q.

	ACH	CH_3	CH_2	CH	C	OH
R	0,5313	0,9011	0,6744	0,4469	0,2195	1,00
Q	0,4000	0,8480	0,5400	0,2280	0,0000	1,20

Tabelul 2

PARAMETRII DE INTERACȚIUNE $a_{mn} \neq a_{nm}$

	ACH	CH_3	CH_2	CH	C	OH
ACH	0	—11,12	—11,12	—11,12	—11,12	636,1
CH_3	61,13	0	0	0	0	986,5
CH_2	61,13	0	0	0	0	986,5
CH	61,13	0	0	0	0	986,5
C	61,13	0	0	0	0	986,5
OH	89,6	156,4	156,4	156,4	156,4	0

În tabelul 2 sînt indicați parametrii de interacțiune între grupele constitutive ale sistemului.

Odată precizați acești parametri, s-au calculat, pentru sistemele indicate, coeficienții de activitate și valorile adimensionale ale entalpiei libere Gibbs și s-au comparat cu valorile experimentale obținute [15].

În tabelele 3—5 sînt indicate valorile acestor mărimi la temperaturile de 25, 35, 45 și 50°C.

În tabelul 6 sînt prezentate abaterile, în raport cu coeficienții de activitate, ale valorilor calculate în raport cu valorile experimentale [15]. După cum se observă, abaterile, pentru temperatura de 25°C, sînt mai mari la capetele intervalului de concentrație, în timp ce în domeniul de fracție moleculară $0{,}1 < x < 0{,}9$ concordanța este foarte bună. Același lucru se constată și pentru celelalte temperaturi. Modelul, însă, nu poate diferenția comportarea sistemului benzen-izobutanol de a sistemului benzen-butanol secundar.

Tabelul 3

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE ÎN SISTEMUL BENZEN-*n*-BUTANOL CALCULAȚI DE ECUAȚIA UNIFAC, LA 25, 35, 45 ȘI 50°C

x_i	ln γ_1	ln γ_2	$G^E/25$	t, °C
0,00000	1,04777	0,00000	0,00000	25
0,10000	0,92246	0,00673	0,09830	
0,30000	0,67256	0,07076	0,25130	
0,50000	0,42930	0,23622	0,33276	
0,70000	0,20546	0,58083	0,31807	
0,90000	0,03408	1,30743	0,16141	
1,00000	0,00000	2,00618	0,00000	
0,00000	1,02252	0,00000	0,00000	35
0,10000	0,89946	0,00661	0,09589	
0,30000	0,65417	0,06946	0,24487	
0,50000	0,41578	0,23157	0,32368	
0,70000	0,19740	0,36761	0,30846	
0,90000	0,03217	1,26658	0,15561	
1,00000	0,00000	1,92288	0,00000	
0,00000	0,99817	0,00000	0,00000	45
0,10000	0,87729	0,00649	0,09357	
0,30000	0,63647	0,05819	0,23867	
0,50000	0,40285	0,22702	0,31494	
0,70000	0,18981	0,55467	0,29927	
0,90000	0,03043	1,22750	0,15014	
1,00000	0,00000	1,84566	0,00000	
0,00000	0,98631	0,00000	0,00000	50
0,10000	0,86650	0,00643	0,09244	
0,30000	0,62787	0,05757	0,23566	
0,50000	0,39660	0,22479	0,31070	
0,70000	0,18519	0,54833	0,29483	
0,90000	0,02963	1,20862	0,14752	
1,00000	0,00000	1,80916	0,00000	

Tabelul 4

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE ÎN SISTEMUL BENZEN-IZOBUTANOL CALCULAȚI CU ECUAȚIA UNIFAC, LA 25, 35, 45 ȘI 50°C

x_i	ln γ_1	ln γ_2	G^E/RT	t, °C
0,00000	1,04600	0,00000	0,00000	25
0,10000	0,92090	0,00670	0,09812	
0,30000	0,57147	0,07063	0,25088	
0,50000	0,42864	0,23580	0,33222	
0,70000	0,20517	0,57984	0,31757	
0,90000	0,03404	1,30542	0,16118	
1,00000	0,00000	2,00337	0,00000	
0,00000	1,02075	0,00000	0,00000	35
0,10000	0,89791	0,00658	0,09571	
0,30000	0,55307	0,06933	0,24445	
0,50000	0,41511	0,23115	0,32313	
0,70000	0,19711	0,56661	0,30796	
0,90000	0,03213	1,25458	0,15537	
1,00000	0,00000	1,92007	0,00000	
0,00000	0,99538	0,00000	0,00000	45
0,10000	0,87573	0,00546	0,09339	
0,30000	0,63537	0,06805	0,23825	
0,50000	0,40219	0,22660	0,31439	
0,70000	0,18952	0,55368	0,29877	
0,90000	0,03040	1,22549	0,14990	
1,00000	0.00000	1,84285	0,00000	
0,00000	0,98453	0,00000	0,00000	50
0,10000	0,86494	0,00640	0,09226	
0,30000	0,52677	0,06743	0,23523	
0,50000	0,39594	0,22437	0,31015	
0,70000	0,18590	0,54733	0,29433	
0,90000	0,02959	1,20681	0,14729	
1,00000	0,00000	1,80635	0,00000	

Tabelul 5

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE ÎN SISTEMUL BENZEN-BUTANOL TERȚIAR CALCULAȚI CU ECUAȚIA UNIFAC, LA 25, 35, 45 ȘI 50°C

x_1	ln γ_1	ln γ_2	G^E/RT	t, °C
0,00000	1,09773	0,00000	0,00000	25
0,10000	0,96564	0,00709	0,10295	
0,30000	0,70249	0,07452	0,26291	
0,50000	0,44698	0,24825	0,34761	
0,70000	0,21293	0,60841	0,53158	
0,90000	0,03508	1,36165	0,16774	
1,00000	0,00000	2,08018	0,0000	
0,00000	1,07252	0,00000	0,00000	35
0,10000	0,94266	0,00697	0,10054	
0,30000	0,68409	0,07322	0,25648	
0,50000	0,43345	0,24360	0,33853	
0,70000	0,20488	0,59518	0,32197	
0,90000	0,03317	1,32080	0,16194	
1,00000	0,00000	1,99688	0,00000	
0,00000	1,04821	0,00000	0,00000	45
1,10000	0,92051	0,00686	0,09822	
0,30000	0,66640	0,07195	0,25029	
0,50000	0,42053	0,23906	0,32980	
0,70000	0,19729	0,58226	0,31278	
0,90000	0,03144	1,28174	0,15647	
1,00000	0,00000	1,91971	0,00000	
0,00000	1,03639	0,00000	0,00000	50
0,10000	0,90975	0,00680	0,09709	
0,30000	0,65781	0,07133	0,24728	
0,50000	0,41428	0,23683	0,32556	
0,70000	0,19367	0,57592	0,30835	
0,90000	0,03063	1,26287	0,15386	
1,00000	0,00000	1,88322	0,00000	

Cu toate aceste dezavantaje, modelul UNIFAC conferă metodei prezicerii coeficienților de activitate avantaje deosebite.

Cel mai important avantaj este acela că pune la dispoziție o metodă rapidă pentru prezicerea proprietăților amestecului atunci cînd nu se dispune de nici o informație experimentală. Pentru calcularea mărimilor, la echilibru sînt necesare: precizarea temperaturii, a compoziției, a structurii moleculare și extragerea din tabele a parametrilor interacțiunilor de grup. Astfel, s-au tabelat aproximativ 150 de parametri UNIFAC, pe baza datelor experimentale de echilibru lichid—vapori a peste 2 500 sisteme binare. În acest mod pot fi calculate, cu o cantitate mică de parametri de grup, echilibrele din foarte multe sisteme de neelectroliți.

Deci, ecuația se remarcă prin abilitatea prezicerii, prin simplitate (parametrii sînt independenți de temperatură în intervalul 30—125°C) și prin flexibilitate.

Tabelul 6

VALORILE LUI $\Delta\gamma = \frac{100}{n^*} \cdot \frac{|\gamma_{exp.} - \gamma_{calc.}|}{\gamma_{exp}}$ % PENTRU SISTEMELE DE ALCOOLI BUTILICI — BENZEN.

Sistemul	t, °C	x_1	$\Delta\gamma_1$, %	$\Delta\gamma_2$, %
Benzen-*n*-butanol	25	0,1	1,35	2,1
		0,4	0,39	0,13
		0,8	1,41	0,96
Benzen-*i*-butanol	25	0,4	1,35	0,82
		0,5	1,21	0,35
		0,7	0,97	0,69
Benzen-butanol terțiar	25	0,3	1,35	0,14
		0,6	0,36	0,03

* n reprezintă numărul de determinări.

Rațiunea și experiența cercetătorului trebuie să indice cum să se definească grupele funcționale pentru a se realiza compromisul între precizia prezicerii și utilitatea inginerească.

Bibliografie

1. FREDENSLAND, Aa., JONES, R. și PRAUSNITZ, J. M., A.I.Ch.E.J. **21**, 1975, p. 1086.
2. GUGGENHEIM, E. A., „Mixtures", Clarendon Press, Oxford, 1952.
3. ABRAMS, D. S., și PRAUSNITZ, J. M., A.I.Ch.E.J. **21**, 1975, p. 115
4. LANGMUIR, I., „The Distribution and Orientation of Molecules", Third Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1925.
5. WILSON, J. M. și DEAL, C. H., Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, 1962, p. 1.
6. DERR, E. L. și DEAL, C. H., I. Chem. E. Symp. Ser., **3**, nr. 32, 1969 p. 40.
7. RONC, J. M. și RATCLIFF, C. A., Can. J. Chem. Eng., **53**, 1975, p. 1155.
8. PITZER, K. S. și CURL, L. A., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2369.
9. TSONOPOULOS, C., Amer. Inst. Chem. Eng. J., **79**, 1974, p. 263.
10. HYDEN, J. G. și O'CONNELL, J. P., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **14**, 1975, p. 209.
11. BONDI, A., „Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases", Wiley, New York, 1968.
12. FREDENSLUND, A., GMELING, J., MICHELSEN, M. L., RASMUSSEN, P. și PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, **16**, 1977, p. 450.
13. SKJOLD-JORGENSEN, S., KOLBE, B., GMELING, J. și RASMUSSEN, P., Ind. Eng. Chem. Process. Des Dev., **18**, 1979, p. 714.
14. MAGNUSSEN, T. M., MICHELSEN, M. L., FREDENSLUND, A. I. Chem. E. Symp. Serv., **76**, 1979, p. 1.
15. VÎLCU, R. și CENUȘE, Z., Rev. Roumaine de Chimie, **25**, nr. 6, 1980 p. 763.

Intrat în redacție: 9.III.1983

ARTIMON BĂRBAT

Cercetări de valorificare complexă a unor zăcăminte de tufuri vulcanice din R. S. România. I

C.Z. 551.21;661.183.124

Sînt caracterizate, din punct de vedere mineralogic, chimic și fizico-mecanic, zăcămintele principale de tufuri vulcanice din R.S.România. Sînt descrise rezultatele obținute în încercările de creștere a concentrației zeoliților naturali și domeniile de utilizare, complexă și integrală, a minereului din zăcăminte.

The main volcanic tuff ore bodies from Romania are characterized from a mineralogical, chemical and physico-mechanical point of view. The results obtained in the natural zeolites up-grading tests, together with the range of complex and integral use of the ore are also described.

Важнейшие залежи вулканических туфов Румынии были охарактеризованы с точки зрения минералогических, химических и физико-механических свойств. Описаны результаты, полученные при попытке увеличить концентрацию природных цеолитов, а также области комплексного полного применения руды.

Tufurile vulcanice apar sub forma unor depozite predominant stratiforme și sînt constituite din masă de sticlă amorfă, cristale de zeoliți, feldspați, cuarț și minerale secundare argiloase în proporții foarte reduse.

Cunoscute încă din antichitate, tufurile au fost utilizate în construcții, ca elemente de zidărie și ca materiale active la prepararea mortarelor și a betoanelor [1—4].

Zeoliții au apărut de-a lungul erelor geologice ca rezultat al reacției sticlei vulcanice cu unele elemente din apa interstițială, sub influența factorilor deosebiți de climă.

Datorită multiplelor posibilități de utilizare, tufurile vulcanice sînt intens studiate în ultimele decenii de către state, ca: Japonia, S.U.A., U.R.S.S., Italia, R. P. Bulgaria, Franța, R. P. Ungară, Noua Zeelandă etc. În intervalul 1965—1979 consumul mondial al acestora a crescut de la 12 mii t la 280 mii t. [5—21, 26—28], iar prețul de cost al produsului preparat la nivelul anului 1969 era de 65—285 dolari/t.

Tufurile vulcanice din țara noastră sînt cantonate predominant în formațiunile tortoniene din Transilvania (zona Subcarpatică, Depresiunea Getică) și subordonat în formațiunile de vîrstă kersonian meoțiană [22] zăcămintele mai importante aflîndu-se în județul Cluj, Sălaj, Maramureș, Bistrița-Năsăud, Brașov, Vrancea, Prahova, Bacău și Vîlcea.

Zăcămîntul din județul Cluj, perimetrul Pîglișa — Stoiana cunoscut sub denumirea „complexul tufului de Dej" este de tip Dacitic, avînd o grosime variabilă de la cîțiva centimetri pînă la 40 m și este reprezentat în principal prin depozite piroclastice verzui, cu intercalații de marnă, argile și gresii argiloase cu următoarea succesiune stratigrafică: tuf grosier vacuolar, compact, cu aspect macroporos, de culoare galben-verzuie, la baza zăcămîntului, urmat de tuful mediu-poros, compact, de culoare verzuie apoi de tuful microporos, deasupra căruia se află gresii tufacee și în sfîrșit tuf grosier.

Compoziția mineralogică este variabilă în zăcămînt mai mult pe linie orizontală și mai puțin pe verticală, fiind diferită la cele trei tipuri din zăcămîntul Pîglișa-Stoiana județul Cluj. Concentrația zeoliților nu se abate de la această regulă, în același zăcămînt existînd zone cu concentrația peste 80 și sub 20%.

Tuful vulcanic din județul Sălaj, perimetrul Mirșid se deosebește de celelalte prin aspectul său microporos, compact, de culoare alb cenușie. Compoziția chimică diferă de asemenea prin conținutul procentual mai mare de potasiu și mai mic de sodiu decît a tufului din județul Cluj.

Compoziția mineralogică a principalelor trei straturi din perimetrul Pîglișa — Stoiana județul Cluj

Ing. ARTIMON BĂRBAT, Institutul de Cercetări și Proiectări Miniere pentru Substanțe Nemetalifere, Cluj-Napoca.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA MINERALOGICĂ A TUFURILOR VULCANICE DIN JUDEȚUL CLUJ ȘI SĂLAJ [23]

Nr. crt.	Specificație	Tuf macroporos	Tuf mediuporos	Tuf microporos	Tuf Mirșid
1	*Zeoliți*, %	32—35	50—80	35—45	20—80
	— clinoptilolit				
	— heulandit				
2	*Calcedonie*, %	39—27	36—8	48—17	64—10
	— sticlă vulcanică				
	— cristobalit				
3	*Cuarț*, %	8—10	6—4	6—12	5—2
4	*Feldspați*, %				
	— ortoclazi	8—10	1—1,5	2—6	4—2
	— plagioclazi	4—5	1—1,5	2—6	2—1
5	*Biotit*, %	3—4	1—1,5	2—6	3—2
6	Limonit geothit, %	1—1	1—0,5	1—2	0,5—0,5
7	Seladonit, clorit, %	1—2	1—0,5	1—2	1—2
8	Calcită, %	2—3	1—1	1—2	urme
9	Horublendă, %	0,5—1,5	sub 0,5	sub 0,5	—
10	Montmorillonit, %	sub 0,5	sub 0,5	sub 0,5	urme
11	Pirită, %	sub 0,5	sub 0,5	sub 0,5	0,5—0,5
12	Fragmente ilitice	sub 0,5	sub 0,5	sub 0,5	—
13	Rutil, ilmenit, opatit	urme	urme	urme	urme

Tabelul 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ZĂCĂMINTELOR DE TUFURI VULCANICE DIN JUDEȚUL CLUJ ȘI SĂLAJ [23]

Nr. crt.	Specificație	Concentrația procentuală								
		P.C.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
1	Macroporos	9,35	64,48	14,45	2,20	3,67	0,40	1,60	3,28	0,10
		4,05	67,85	14,75	2,62	3,81	1,02	1,72	3,90	0,26
		5,54	67,44	12,14	1,17	2,60	0,64	1,47	1,78	0,04
2	Microporos	12,66	69,56	13,04	1,40	4,06	1,17	1,90	3,10	0,17
		11,45	54,10	11,12	1,78	5,00	1,05	1,50	0,92	0,10
3	Mediuporos	14,85	63,47	13,67	2,20	13,43	1,67	1,70	1,30	0,20
		8,40	68,12	12,62	1,06	4,82	0,82	3,52	0,60	0,24
4	Mirșid-Ortelec	10,61	70,06	11,77	0,67	3,36	0,55	2,20	0,40	0,18

Tabelul 3

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC A TUFURILOR ZEOLITICE DIN JUDEȚUL CLUJ ȘI SĂLAJ, EXPRIMATĂ ÎN mval/100 g

Cationul	Macroporos	Mediuporos	Microporos	Mirșid
Ca^{+2}	36,5—45,1	45,8—59,1	98,7—111,8	90—110
Mg^{+2}	0,63—0,69	1,5—2,4	8,6—11,0	7—14
K^+	10,5—12,73	24,5—27,5	10,5—14,4	44—54
Na^+	32,6—37,35	70,5—79,2	12,8—15,6	3—7

și a tufului din perimetrul Mirșid-Ortelec este redată în tabelul 1, iar compoziția chimică în tabelul 2.

Capacitatea de schimb ionic (tabelul 3) este variabilă de la un zăcămînt la altul și chiar în același zăcămînt, cum este Pîglișa, unde valorile sînt diferențiate pe cele trei tipuri.

Valoarea capacității de schimb ionic a zeoliților naturali este mai mică decît a rășinilor sintetice. Ea poate fi modificată prin tratare chimică, atingînd 2—3 mval/mg. Avantajul zeoliților naturali stă însă în prețul de comercializare mai redus, în rezistența mecanică la temperaturi ridicate, precum și în posibilitățile multiple de aplicare, în diverse sectoare economice în care proprietatea de schimb cationic are un rol secundar.

În zăcămintele de tufuri vulcanice din județele Cluj și Sălaj, roca este compactă cu spărtură concoidală, duritatea medie și caracteristicile fizico-mecanice fiind redate în tabelul 4.

Tabelul 4

PROPRIETĂȚI FIZICO-MECANICE ALE TUFURILOR VULCANICE DIN JUDEȚUL CLUJ ȘI SĂLAJ [23]

Nr. crt.	Specificație	Tuf Mirșid	Tuf vulcanic Piglișa		
			microporos	macroporos	mediuporos
1	Greutatea specifică aparentă în stare naturală, g/cm³	1,72	1,639	1,637	1,653
2	Greutatea specifică absolută, g/cm³	2,24	2,21	2,319	2,307
3	Compactitatea, %	63,43	63,03	70,564	66,91
4	Porozitatea totală, %	36,57	36,97	29,436	33,09
5	Porozitatea aparentă, %	23,22	25,84	21,86	24,69
6	Absorbția de apă, %	17,25	25,95	14,35	16,212
7	Coeficientul de gelivitate, %				
	— după 15 cicluri			0,2850	0,441
	— după 25 de cicluri	—	—	0,7234	0,606
	— după 35 de cicluri			0,8998	0,882
8	Rezistența la compresiune în stare naturală, daN/cm²	338,0	242,3	137,0	245,0
9	Rezistența la compresiune în stare uscată, daN/cm²	612,3	420,6	192,0	359,0
10	Rezistența la compresiune în stare saturată, daN/cm²	—	162,0	105,0	207,0
11	Rezistența la compresiune după înghеț-dezgheț după 15 cicluri, %	—	61,5	—	—
12	Coeficientul de înmuiere după saturare cu apă, %	—	56,77	43,0	46,0
13	Coeficientul de înmuiere după înghеț-dezgheț, %				
	— după 15 cicluri			92,0	45,0
	— după 25 cicluri			82,0	45,0
	— după 35 cicluri			108,0	48,6
14	Rezistența la șoc mecanic daN.cm/cm³	3,019	2,958	21,0	27,0
15	Rezistența la întindere prin tracțiune în stare naturală, daN/cm²	29,0	43,0	30,0	29,0
16	Modulul de elasticitate statică la compresiune, daN/cm²	50,720	34 061	85 575	62 258
17	Modul dinamic, daN/cm²	105 847	53 615	83 953	107 470

Tabelul 5

COMPOZIȚIA CHIMICĂ PROCENTUALĂ A PROBELOR DE TUF DIN JUDEȚUL BACĂU ȘI JUDEȚUL VÎLCEA

Nr. crt.	Specificație	P.C.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2	K_2O
1	Grosier	2,66	54,74	18,65	7,90	7,38	3,87	2,95	0,92	1,10
2	Mijlociu	3,21	54,74	17,37	7,90	7,17	4,30	2,60	0,82	1,10
3	Fin	3,01	54,34	18,26	7,90	7,42	4,10	2,70	1,92	1,20
4	Vîlcea	7,80	66,80	12,30	0,47	2,60	0,94	2,00	0,59	2,70

Analiza mineralogo-petrografică și chimică a zăcămintelor din județele Brașov, Bistrița-Năsăud, Maramureș și Prahova situează aceste tufuri între limitele compoziției tufurilor de Mirșid și Pîglișa.

Aflorimentele reliefează aceeași rocă masivă, compactă, puternic zeolitizată.

Deosebit de acestea se prezintă zăcămintele de tufuri vulcanice din județele Bacău și Vîlcea care sînt de tip andezitic și rio-dacitic, nezeolitizate, mai puțin compacte și ușor friabile.

Masa fundamentală a tufului andezitic din perimetrul Buhoci-Racova-Tociloasa-Botești județul Bacău este alcătuită în proporție de 33—39% dintr-un amestec intim de cristale de feldspați plagioclazi, silice criptocristalină, cuarț și sticlă vulcanică. Compoziția mineralogică este reprezentată prin feldspați plagioclazi 35—41%, piroxeni 7—13%, amfiboli 2—4%, cuarț 4—8%, biotit 1—2%, ilmenit 1—2%, limonit 3—5% și urme de clorit, apatit, calcit, sericit [24].

Aceste tufuri au fost clasificate după aspectul macroscopic în tufuri grosiere, de culoare gri-albăstrui, mijlocii și fine [3]. Rezultatul analizelor chimice efectuate pe cele trei straturi de tuf din județul Bacău și pe tuful din județul Vîlcea este redat în tabelul 5. Deosebirile de compoziție chimică nefiind esențiale aspectul macroscopic nu justifică o exploatare diferențiată a acestora.

Depozitele de tufuri vulcanice din zona Vîlcea aparțin din punct de vedere structural Depresiunii Getice, iar cele mai vechi Helvețianului, separîndu-se în cadrul lor patru orizonturi: orizontul conglomeratic, brecios, orizontul nisipos vărgat, orizontul marnelor, nisipuri și marne cenușii verzi în strat mai subțire decît cele precedente. Rocile din perimetrele Malul Alb, Dealul Mare, Govora — Dealul Scoc și Ocnele Mari diferă puțin din punctul de vedere al proprietăților fizico-mecanice și chiar de la un strat la altul în același zăcămînt [25].

Compoziția mineralogică se situează în limitele următoare: sticlă vulcanică 65—95%, cuarț 2—5%, feldspați 1—5%, mice, hidromice, minerale opace 1—5%, clorit 0—5%, fracția epiclastică 1—20%. Din punct de vedere petrografic sînt roci piroclastice asociate cu roci sedimentare consolidate prin cimentare, mai mult sau mai puțin friabile de culoare alb-cenușie.

Natura și proprietățile zeoliților

După cum se știe, zeoliții naturali sînt aluminosilicați hidratați, cristalini ai metalelor alcaline și alcalino-teroase, constituiți din tetraedri de $(SiO_4)^{4-}$ și $(AlO_4)^{5-}$ legați prin 4, 5, 6 sau mai mulți atomi de oxigen, funcție de natura zeolitului, creindu-se o structură tridimensională poroasă în care canalele formate au diametre diferite. De exemplu, inelul constituit din 6 tetraedri lasă să treacă moleculele de apă și de amoniac, oprind alte molecule, de unde și denumirea lor de site moleculare naturale. Cationii K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc. sînt amplasați în rețeaua de canale și goluri și sînt înconjurați de molecule de apă, fiind coordinați cu oxigenul pe suprafața cavităților (fig. 1, 2 și 3).

Denumirea de zeoliți le-a fost dată de mineralogul Akel Friedrick Cronstad în anul 1756 semnificația cuvîntului fiind „piatră care fierbe". Cuvîntul este de origine greacă și se referă la spumarea mineralului prin încălzirea în flacără. Ulterior, de-a lungul a peste 200 de ani, geologii și mineralogii au descoperit și clasificat circa 40 de zeoliți cu structuri diferite care au căpătat denumirile: clinoptilolit, mordenit, heulandit, laumondit, analcim etc., și a căror utilizare nu a fost întrevăzută decît în ultimele trei decenii.

Zeoliții naturali, deși constituie o clasă din familia aluminosilicaților, ca și argila, se deosebesc de aceasta prin structura lor poroasă realizată de o rețea de canale ale căror goluri sînt umplute cu molecule de apă. O caracteristică importantă a acestora este capacitatea de a pierde apa denumită zeolitică prin încălzire la 300°C și a o recîștiga prin răcire, operația putînd fi repetată de un număr

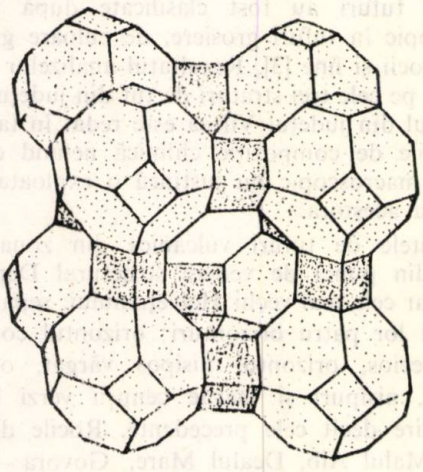


Fig. 1. Aranjamentul poliedrilor de SiO_4 și AlO_4 în structura zeolitului natural, faujasitul după Meier, 1968.

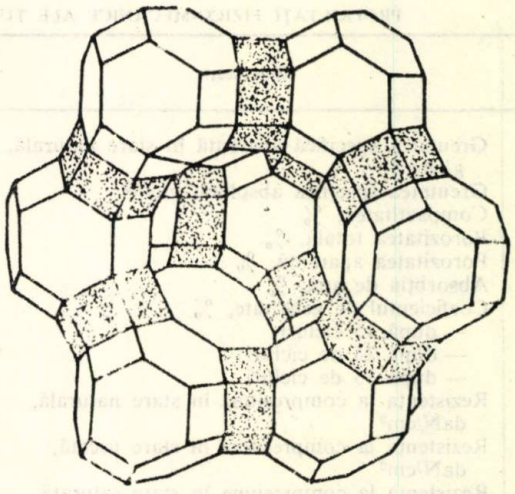


Fig. 2. Aranjamentul poliedrilor de SiO_4 și AlO_4 în structura zeolitului natural, faujasitul după Meier (1968).

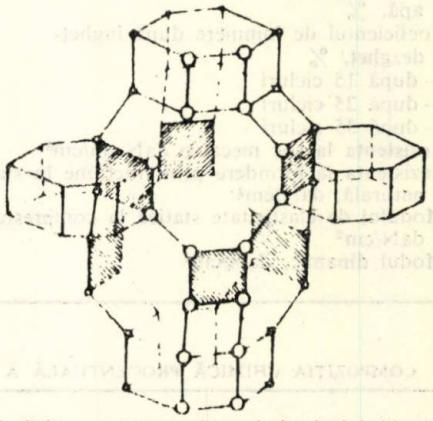


Fig. 3. Schema structurală a shabazitului (după Dent și Smith 1958).

foarte mare de ori fără a se modifica structura cristalelor, în timp ce argila prin absorbția apei se umflă [26, 27].

O altă caracteristică importantă a zeoliților este ușurința cu care se face schimbul cationilor acestora, cu cationii soluției înconjurătoare, găsindu-și, astfel, multiple aplicații practice.

În timp ce termostabilitatea zeoliților este influențată de structura acestora, rezistența la mediul acid este determinată de raportul Si/Al (a cărui valoare trebuie să fie cel puțin 4) dar și de condițiile de lucru (natura acidului, concentrația acestuia, temperatura etc.).

Capacitatea de schimb ionic a zeoliților naturali este în funcție de gradul de substituire a Si cu Al în structurile reticulare. Cînd gradul de substituire este mai avansat, deficiența de sarcină fiind mai mare, crește și numărul cationilor necesari pentru realizarea neutralității sarcinii electrice.

Valoarea capacității de schimb ionic a zeoliților mai este influențată și de alți factori. Astfel, cationii unor specii de zeoliți pot fi prinși în poziții structurale relativ inaccesibile, reducîndu-se capacitatea de schimb ionic efectivă a speciei pentru ionul respectiv. Sferele de hidratare a ionilor cu intensitatea mare de cîmp, împiedică apropierea acestora de

locașul sarcinii de rețea, ceea ce face ca ionii cu intensități mici de cîmp să fie mai bine reținuți și schimbați selectiv. În cazul clinoptilolitului, un conținut mai mic de Al duce la o capacitate relativ mai mică de schimb ionic, dar cu o selectivitate preferențială pentru ionii cu diametrul mare, ca NH_4^+, proprietate ce a fost valoros exploatată pentru îndepărtarea acestuia din apele impurificate (ape uzate orășenești, ape piscicole etc.).

Capacitatea de schimb ionic a zeoliților naturali este în general mai mică decît a celor sintetici sau a rășinilor schimbătoare de ioni, acest dezavantaj fiind compensat de prețul de cost mai redus, rezistența mecanică mai bună, rezistență la temperaturi ridicate etc.

Atomii din structura zeoliților au un grad de mobilitate asemănătoare cu a electroliților. Activitatea catalitică acidă este legată de activitatea acestor centre și nu de concentrația în protoni, iar hidroliza sărurilor urmează aceleași legi ca în soluție. Acest mod de comportare este determinat, probabil, de structura poroasă larg deschisă în care un procent foarte mare de tetraedri $(SiO_4)^{4-}$ și $(AlO_4)^{5-}$ sînt accesibili grupelor de atomi, realizînd un contact strîns între solid și faza adsorbită, similar cu moleculele unei soluții lichide, de unde și presupunerea că zeoliții sînt cristale lichide, posedînd în același timp proprietăți de lichide și solide [12, 9]. Ei pot fi considerați ca solide expandate în care cavitățile sînt locuri privilegiate de adsorbție și de disociere a moleculelor. Dimensiunea porilor și cîmpul electrostatic determină transformarea catalitică selectivă a moleculelor pătrunse în interiorul zeoliților, și diferă de cea a catalizatorilor acizi (alumină, silice etc.), ceea ce face din ei o categorie importantă de catalizatori de cracare a țițeiului.

În tabelul 6 sînt redate și alte proprietăți ale zeoliților naturali, determinate pe probă de granulație 1—3 mm. Ele pot fi modificate prin tratări chimice adecvate.

Tabelul 6

ALTE CARACTERISTICI ALE ZEOLIȚILOR NATURALI

Nr. crt.	Specificație	Mirșid	Pîglișa		
			micro-poros	mediu-poros	macro-poros
1	Suprafața specifică, (BET) m^2/g	52,7	29	23,4	33,8
2	Volumul de pori, cm^3/g	0,315	0,234	0,224	0,279
3	Raza medie a perimetrelor, Å	120	161	191	165
4	Densitatea în vrac, kg/dm^3	0,91	0,94	0,88	0,90

Încercări de concentrare a zeoliților

Roca piroclastică din perimetrul Pîglișa-Stoiana se distinge, cum s-a mai spus, prin trei stratificații alternative: începînd de la baza zăcămîntului, tuful macroporos cu un conținut de 32% zeoliți; stratul mediu-poros, cu pînă la 80% zeoliți și microporos cu 44% zeoliți.

Probele pentru încercările tehnologice au fost derocate din zăcămînt, cu exploziv, fiind constituite din cîte 15 t blocuri cu diametrul de 5—40 cm. Probele pentru analize s-au recoltat după operațiunile de sfărîmare în două trepte și măcinare. Conținutul de zeoliți a fost determinat roentgenografic, termodiferențial și termogravimetric.

Probele medii aduse la dimensiunea sub 1,5 mm au fost măcinate în moara supermicron de tip Hosokawa la 60 de microni după care s-a efectuat clasarea gravimetrică pe un clasor de același tip la 10 microni. În figura 4 sînt prezentate curbele de distribuție granulometrică a probelor de tuf mediu, macro- și microporos, obținute prin clasarea la 60 de microni.

La tuful microporos M_{50} (granulația medie) este de 17 microni, iar din grafic rezultă că numai 25% din granule au dimensiuni sub 10 microni. La tuful macroporos $M_{50} = 11{,}5$ microni și 45% granule se află sub 10 microni, iar la mediu-poros $M_{50} = 8{,}79$ microni și 54% granule sînt sub 10 microni.

Menținînd deci aceiași parametri de măcinare și clasare la cele trei varietăți de tuf zeolitic s-a obținut o distribuție granulometrică diferită, datorită compo-

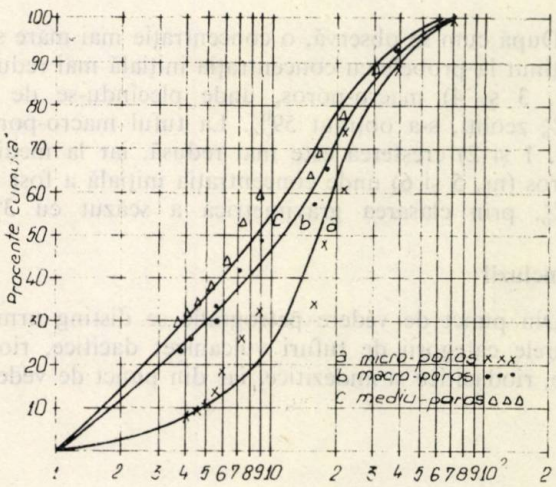


Fig. 4. Distribuția granulometrică la 60 μ.

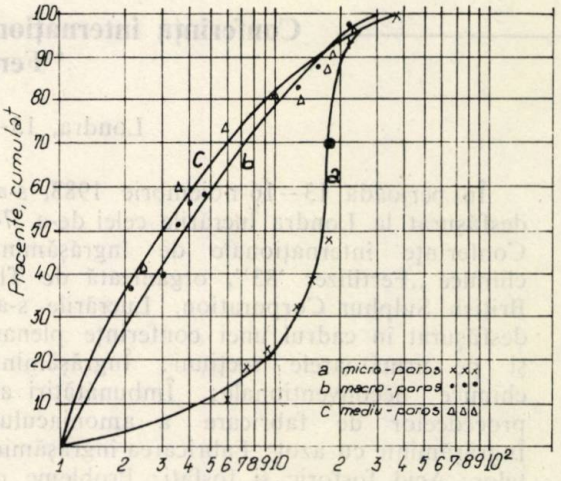


Fig. 5. Distribuția granulometrică după clasarea la 10 μ.

ziției mineralogice diferite a acestora, mineralele mai dure, rămînînd la granulații mai mari.

În figura 5 sînt redate curbele distribuției granulometrice ale aceloraşi probe, clasate gravimetric la 10 microni. Valorile M_{50} se modifică: la microporos $M_{50} = 17$ microni şi 22,5% granule sub 10 microni; la macroporos $M_{50} = 3{,}8$ microni şi 77,5% granule sub 10 microni, iar la mediu-poros $M_{50} = 2{,}8$ microni şi 82,5% granule sub 10 microni. Rezultatele concentrației zeoliților sînt redate în tabelul 7.

Tabelul 7

REZULTATELE CONCENTRĂRII GRAVIMETRICE A ZEOLIȚILOR NATURALI

Nr. crt.	Specificație	Fracția granulometrică, microni	Concentrația de zeoliți, %	Abateri de la concentrația inițială, %
1	Tuf microporos	0—60	44	100
2	Tuf microporos	0—10	66	150
3	Tuf macroporos	0—60	32	100
4	Tuf macroporos	0—10	59	184
5	Tuf mediuporos	0—60	62	100
6	Tuf mediuporos	0—10	60	97

După cum se observă, o concentrație mai mare s-a obținut la probele cu concentrația inițială mai redusă (nr. 3 şi 4) macro-poros, unde plecîndu-se de la 32% zeoliți, s-a obținut 59%. La tuful macro-poros (nr. 1 şi 2) creşterea este mai redusă, iar la mediuporos (nr. 5 şi 6) unde concentrația inițială a fost de 62%, prin clasarea gravimetrică a scăzut cu 3%.

Concluzii

Din punct de vedere petrografic se disting următoarele categorii de tufuri vulcanice: dacitice, riolitice, riodacitice şi andezitice, iar din punct de vedere mineralogic se disting două tipuri: zeolitizate şi nezeolitizate.

Zăcămintele de tufuri vulcanice sînt uşor accesibile, cu posibilități de exploatare în carieră.

Încercările de concentrare a zeoliților au dat rezultate numai la probele sărace în conținutul acestui minereu. Avînd în vedere rezervele bogate de zeoliți din țara noastră, tehnologia de concentrare a minereului sărac nu se justifică din punct de vedere economic.

Bibliografie

1. * * * Industrial Minerals 1Ş7, 1976, p. 37
2. SAND, L. B şi MUMPTON, F. A. Natural Zeolites. Pergamon Presse New York. 1976.
3. CHELARESCU, AL. NICHITA, C. MIHUL, AR. PAUNEL, E. Studii şi cercetări ştiințifice anul VII fasc. 2, 1956, p. 53
4. PAPP, Y. MATYAS, E. Bányászat 112, 1979, p. 5.
5. AMES, L. L. Amer. Mineral 45, 1960, p. 189.
6. KONDO, T. WAGAI, B. Yatonkai, mai 1968, p. 57
7. MINATO, E. Ceramics Japan 1Ş, 1975, p. 941.
8. TORII, K. HOTTA, M. ONODERA, Y şi ASAKA, M. Kagaku Kalshal, 1973 p. 225
9. GERRY, C. Industrial Minerals, febr. 1980 p. 21.
10. BERG, K. H. FRIEDRICH, W. Zeitschrift für chemie, Leipzig, iulie, 1977 p. 274.
11. MUMPTON, F. A. FISHMAN, PH. Journal of animal science, 45 nr. 5, 1977 p. 1188.
12. BARTHOMEUF, D. La Recherche, 114, sept. 1980, nr. 11, p. 908.
13. KOMIKINE, CH. Brevet SUA nr. 3836670 1974
14. NISHIMURA, Y. J. Clay Soc. Japan 13, 1973 p. 23.
15. PETERS, M. D. Fish and Marine. Tech Rep 1975 p. 535.
16. TAMURA, K. Brevet SUA nr. 3533221 1970.
17. WHITE, J. J. CHLROGGE, A. Y. Brevet Canadian 939186, 1974.
18. BRANA, V. Zăcămintele nemetalifere din România Ed. Tehnică 1967. p. 408.
19. * * * Industrie mineral, 56, nr. 7, 1974 p. 137.
20. MUMPTON, F. A. Industrial Minerals, oct. 1973 p. 21.
21. MINATO, H. TAKANO, Y. J. Clay Sci, Soc. Japan nr. 4, 1964 p. 12.
22. FELVINCZI, ST. SOOS, N. DENES, C. Referat de specialitate. Biblioteca Institutului de cercetări şi proiectări miniere pentru substanțe nemetalifere, ICPMSN Cluj-Napoca C. 1650, 1980.
23. BARBAT, A. FODOR, I. PISO, P. CICEU, S. BENGEANU, M. SARCA, GH. Cercetări tehnologice de preparare, ICPMSN Cluj-Napoca, C 1443, 1979.
24. JERCA, I. SUVAIALA. L. TODAN, A. BENGEANU, M. RACATAIANU, P. Referat de specialitate ICPMSN, C 1639, 1981.
25. MIU, I. POZINAREA, I. GRIGOROIU, GH. PUPU, M. Referat de specialitate ICPMSN, C 1640, 1980.
26. MINATO, H. UTADA, M. J. Clay Sci, Soc. Japam, nr. 7, 1968 p. 25.
27. MUMPTON, F. A. Am. Mineralogist nr. 45. 1960 p. 351.

Intrat în redacție: 30.VI.1982

Conferința internațională de îngrășăminte chimice "Fertilizer '83"

Londra, 13—16 noiembrie 1983

În perioada 13—16 noiembrie 1983, s-au desfăşurat la Londra lucrările celei de-a 7-a Conferințe internaționale de îngrășăminte chimice „Fertilizer '83", organizată de The British Sulphur Corporation. Lucrările s-au desfăşurat în cadrul unei conferințe plenare şi pe următoarele secțiuni: Îngrășăminte chimice neconvenționale; Îmbunătățiri ale procedeelor de fabricare a amoniacului; Îngrășăminte cu azot; Fabricarea îngrășămintelor; Acid fosforic şi fosfați; Probleme de marketing, comercializare, manevrare şi depozitare ale îngrășămintelor; Aspecte regionale şi naționale.

Acoperind toate sectoarele de larg interes din industria de îngrășăminte chimice, conferința a reunit specialişti din numeroase domenii: tehnologie de proces, transportul şi manevrarea îngrășămintelor, agronomie, experți în piețe regionale etc., constituind un prilej de prezentare a celor mai recente realizări din industria mondială de îngrășăminte.

AUREL IOVI
ANA NIMARĂ
VASILE URDEA
ECATERINA PRINCZ
LIVIA MARTONI
CONSTANTIN MATEESCU
NECULAI FRÎNCU

Studii asupra îngrăşămintelor complexe cu microelemente.

I. Îngrăşăminte complexe cu zinc

C. Z.: 631. 893

În cercetările efectuate, s-a urmărit elucidarea unor aspecte privind interacţiunile chimice, care apar între macroelemente şi zinc, precum şi eficienţa agrochimică a îngrăşămintelor complexe, cu conţinut variabil de zinc. Analiza termică diferenţială, analiza de fază şi spectrele în IR, au permis să se stabilească domeniul de stabilitate termică, etapele de descompunere şi interacţiunile chimice, ce apar între macroelemente şi zinc.

The accomplished studies were meant to elucidate some aspects concerning the chemical interactions that appear between macroelements and zinc, as well as the agrochemical efficiency of complex fertilizers with variable zinc content. The differential thermic analysis, phase and IR spectral analysis permitted the determination of thermostability, the decomposition stages and the chemical interactions that appear between macroelements and zinc.

В проведенных работах были исследованны некоторые аспекты химического взаимодействия между макроэлементами и цинком, а также агрохимическая эффективность комплексных удобрений, с переменным содержанием цинка. Термодифференциальный анализ, фазовый анализ и ИК спектры позволили установить область термостабильности, этапы разложения и химическое взаимодействие, возникающее между макроэлементами и цинком.

Microelementele au un rol important în creşterea şi dezvoltarea plantelor. Eficienţa lor se datoreşte, mai ales, rolului pe care acestea îl au în procesele de antagonism al ionilor, în cele de oxidoreducere şi biocatalitice şi faptului că ele sînt constituenţi ai unor enzime cu rol important în metabolismul plantelor. Lipsa lor din regimul nutritiv al plantelor provoacă o serie de deranjamente fiziologice sau chiar unele boli. Necesitatea lor apare, de regulă, în cazul asigurării plantelor cu elementele de bază: azot, fosfor şi potasiu, întrucît ele duc la îmbunătăţirea condiţiilor de asimilare a îngrăşămintelor chimice. Aplicarea lor se face în mod diferenţiat, în raport cu planta şi condiţiile de sol [1—4].

O atenţie deosebită se acordă obţinerii îngrăşămintelor complexe N—P şi N—P—K cu microelemente, eficienţa acestora fiind mai mare, comparativ cu celelalte îngrăşăminte cu microelemente [5, 6].

În această lucrare se redau studiile privind compoziţia chimică şi de fază, interacţiunile chimice ce apar între zinc şi macroelemente, stabilitatea termică şi eficienţa agrochimică a îngrăşămintelor N—P—K cu zinc.

Partea experimentală

Materiale

Pentru determinări s-au folosit îngrăşăminte complexe de tip 15 : 15 : 15, fabricate industrial la Combinatul de Îngrăşăminte Chimice—Tîrgu-Mureş.

Surse de microelemente:

— $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a.;

— şlam de zinc — Baia Mare (tabelul 1).

Metode de lucru

Sulfatul de zinc, respectiv şlamul de zinc, s-a introdus în îngrăşămintele complexe în raport determinat, la temperatura de 180°C, omogenizîndu-se timp de un minut, după care s-a uscat şi s-a măcinat.

Curbele termice s-au înregistrat la un derivatograf MOM Paulik — Paulik — Erdey — Budapesta pe o cantitate de 0,2 g, cu o viteză de încălzire de $12°min^{-1}$, pînă la 600°C.

Tabelul 1

CONŢINUTUL METALELOR ÎN ŞLAMUL DE MINĂ USCAT

Metale	Zn	Mn	Ca	Mg	Fe	Cu
Conţinut, %	26	6,23	6,86	3,15	0,85	0,12

Spectrele de raze X s-au înregistrat la un difractometru TUR M-61, cu radiaţia K_α Cu.

Spectrele în IR s-au înregistrat la un spectrofotometru Carl Zeiss Jena.

Analiza chimică pentru macroelemente s-a făcut prin metode clasice, iar pentru microelemente, prin spectrofotometrie de absorbţie atomică.

Dr. ing. AUREL IOVI, dr. ing. ANA NIMARĂ, ing. VASILE URDEA, ing. ECATERINA PRINCZ, ing. LIVIA MARTONI, ing. CONSTANTIN MATEESCU şi ing. NECULAI FRÎNCU, Centrul de Chimie—Timişoara.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR N—P—K—CU MICROELEMENTE

Nr. probei	N	P_2O_5	K_2O	Zn		Mn	Fe	Cu
				sol. H_2O	Tot.			
			Sursa: $ZnSO_4$					
1	15,84	15,44	11,65	0,15	0,15	—	—	—
2	15,77	15,38	11,61	0,19	0,3	—	—	—
3	15,69	15,30	11,55	0,18	0,5	—	—	—
4	15,50	15,11	11,41	0,15	1,0	—	—	—
5	15,31	14,93	11,27	0,14	1,5	—	—	—
6	14,72	14,35	10,82	0,16	3,0	—	—	—
			Sursa: șlam de mină					
7	15,58	15,19	11,46	0,17	0,5	0,12	0,184	0,011
8	15,28	14,90	11,24	0,2	1,0	0,24	0,2	0,013
9	14,37	14,01	10,58	0,14	2,5	0,6	0,25	0,023

Tabelul 3

DATE TERMOGRAVIMETRICE ASUPRA ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE N—P—K CU ZINC

	Etape de descompunere	Conținut, % Zn				
		0	0,5	0,5*	1	3
I	Temperatura, °C	<220	<220	<220	<210	<210
	Pierderi, %	6	6	6	6	10
II	Temperatura, °C	220—270	220—270	220—280	210—270	210—270
	Pierderi, %	56	56	56	55	54
III	Temperatura, °C	270—480	270—480	280—500	270—470	270—470
	Pierderi, %	65	65	63	63	62
	Temperatura, °C	180	180	180	180	180
	Pierderi, %	5	5	5	6,5	9,5

* = Sursă de zinc: șlam de mină

Rezultate și discuții

1. *Studii asupra compoziției chimice*

Datele experimentale asupra compoziției chimice a îngrășămintelor cu microelemente, obținute prin încorporarea sulfatului de zinc și a șlamului de mină în topitura N—P—K, sînt prezentate în tabelul 2.

Din datele experimentale rezultă că prin utilizarea sulfatului de zinc (probele 1—6) sau a șlamului de mină (probele 7—9) se pot obține îngrășăminte complexe cu un conținut variabil de zinc. Odată cu creșterea conținutului în zinc scade puțin, în mod corespunzător, conținutul în elementele de bază (N, P_2O_5, K_2O), însă raportul acestora rămîne același ca și în îngrășămintele fără microelemente.

În cazul utilizării șlamului de mină, îngrășămintele obținute conțin în plus microelementele mangan, fier și cupru. Ca atare, ele pot fi considerate îngrășăminte complexe cu polimicroelemente.

Zincul din îngrășăminte se află într-o formă total solubilă în citrat de amoniu și parțial solubil în apă. Solubilitatea zincului în apă practic nu depinde nici de sursa folosită și nici de concentrația totală de zinc din îngrășămînt. Cu cît concentrația zincului în îngrășămînt este mai mare, cu atît mai mult din acesta se află în formă insolubilă în apă.

2. *Studii termogravimetrice și termodiferențiale*

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale asupra îngrășămintelor cu microelemente obținute sînt redate în figurile 1—5 și tabelul 3.

Din termograme se constată că în toate cazurile procesul de descompunere decurge în trei etape.

Prima etapă, în intervalul de temperatură de la 60°C pînă la 210—220°C, este caracterizată prin pierderi de masă relativ mici (curbele TG), determinate de eliminarea umidității, de descompunerea fosfatului diamoniacal [7], de începerea procesului de descompunere a fosfatului monoamoniacal la pirofosfat [8], de descompunerea azotatului de amoniu etc. Pierderile de masă cresc odată cu mărirea conținutului de zinc peste 0,5% în îngrășămîntul

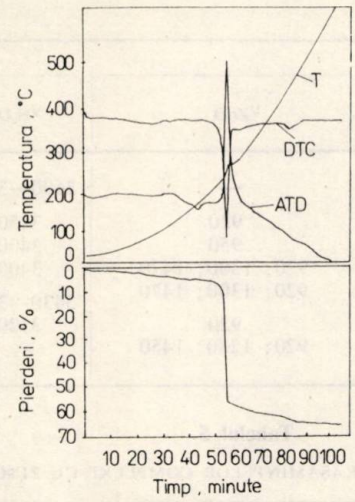


Fig. 1. Curbele TG, ATD şi DTG pentru îngrăşămîntul N—P—K·

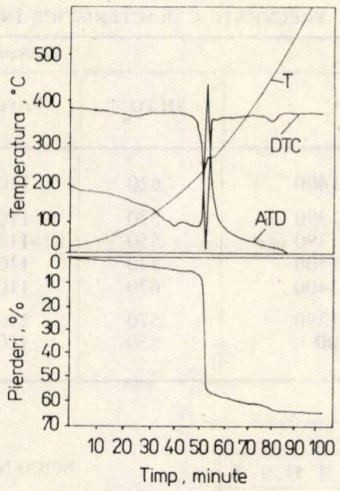


Fig. 2. Curbele TG, ATD şi DGT pentru îngrăşămîntul N—P—K cu 0,5% zinc (proba 3).

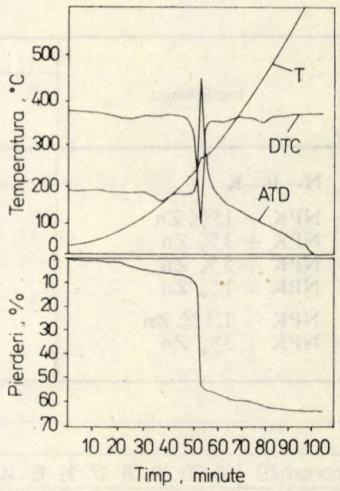


Fig. 3. Curbele TG, ATD şi DTG pentru îngrăşămîntul N—P—K cu 1% zinc (proba 4).

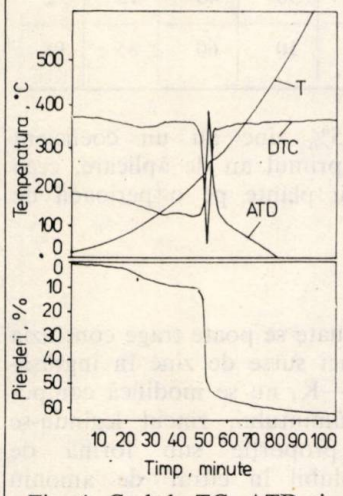


Fig. 4. Curbele TG, ATD şi DTG pentru îngrăşămîntul N—P—K cu 3% zinc (proba 6).

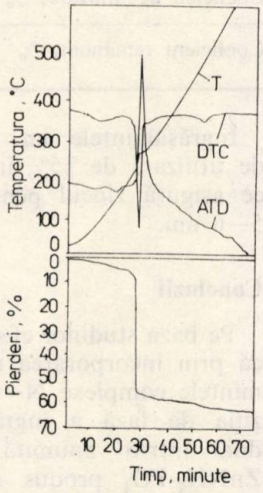


Fig. 5. Curbele TG, ATD şi DTG pentru îngrăşămîntul N—P—K cu 0,5% zinc (proba 7).

obţinut, respectiv se micşorează temperatura finală a acestei etape de descompunere (tabelul 3). Deci, creşterea conţinutului de zinc determină o accelerare a procesului de descompunere a îngrăşămintelor N—P—K.

Efectul endoterm pus în evidenţă la circa 170°C (curbele ATD) corespunde topirii îngrăşămîntului.

A doua etapă, în intervalul de temperatură de la 210—220°C pînă la 270—280°C, este caracterizată printr-o viteză mare a procesului de descompunere (curbele TG) şi pierderi de masă însemnate (tabelul 3). În această etapă, au loc procese complexe de descompunere a azotatului de amoniu, de transformare a fosfatului monoamoniacal în polifosfaţi liniari [9], apariţia metafosfaţilor [10], reacţia clorurii de potasiu cu azotatul şi fosfatul de amoniu, urmată de descompunerea clorurii de amoniu formate etc.

Etapa a doua se caracterizează printr-un efect exoterm puternic (curbele ATD), cu maximum la 270—280°C, corespunzător proceselor complexe ce au loc în îngrăşăminte.

A treia etapă, în intervalul de temperatură de la 270—280°C pînă la 470—500°C, se caracterizează printr-o viteză mică a procesului de descompunere determinată de transformarea polifosfaţilor liniari în metafosfaţi [11].

Datele obţinute asupra îngrăşămintelor complexe cu zinc sînt în bună concordanţă cu cele din literatură [12—14].

3. *Studii roentgenografice*

Îngrăşămintele complexe N—P—K cu zinc obţinute au fost supuse analizei roentgenografice. Diagrama de raze X, construită pe baza difractogramelor, este redată în figura 6.

Difractogramele obţinute sînt asemănătoare pentru toate îngrăşămintele N—P—K cu microelemente. Componenţii puşi în evidenţă sînt azotatul de amoniu, fosfatul monoamoniacal, fosfatul diamoniacal, fosfatul dicalcic şi clorura de potasiu, iar în cazul îngrăşămintelor cu zinc apare şi fosfatul de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$. Odată cu mărirea conţinutului în zinc creşte şi intensitatea liniilor caracteristice pentru $ZnNH_4PO_4$.

Prin urmare, adaosul de produse purtătoare de zinc nu modifică compoziţia de fază a componenţilor de bază din îngrăşămintele complexe N—P—K. Aceste date sînt în concordanţă cu datele prezentate în literatură [6, 12, 13].

4. *Studii în IR*

Rezultatele studiilor în IR, efectuate asupra îngrăşămintelor N—P—K cu zinc, sînt redate în tabelul 4.

Spectrele în IR obţinute prezintă benzi de absorbţie intense, caracteristice componentelor de bază ale îngrăşămintelor. Odată cu creşterea conţinutului de zinc în îngrăşăminte, se conturează clar apariţia unei benzi intense, caracteristice fosfatului de zinc—amoniu $ZnNH_4PO_4$.

5. *Studii privind eficienţa agrochimică a îngrăşămintelor complexe cu zinc*

Avîndu-se în vedere că fertilizarea modernă şi eficientă implică cunoaşterea proceselor chimice şi

Tabelul 4

FRECVENȚE CARACTERISTICE ÎN IR

Nr. probei	Îngrășămînt	Frecvență, cm^{-1}				
		νNO_3^-	$\nu H_2PO_4^-$	νHPO_4^{2-}	νZnO	νH_2O
1	N—P—K	800; 1400	620	1100	—	3600—3000
2	NPK + 15% Zn	830; 1390	570	1100	920	3150
3	NPK + 3% Zn	830; 1390	550	1100	950	3400
4	NPK + 5% Zn	790; 1400	570	1100	920; 1300; 1470	3400
5	NPK + 1% Zn	790; 1400	620	1100	920; 1300; 1470	3430—3330
6	NPK + 1,5% Zn	830; 1390	570	1100	920	3120
7	NPK + 3% Zn	1400	550	1100	920; 1280; 1450	

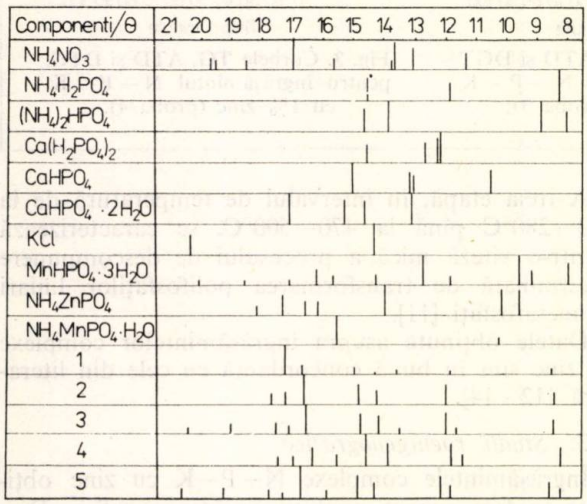


Fig. 6. Diagrama de raze X a îngrășămintelor N—P—K cu zinc:
1—N—P—K; *2*—N—P—K + 0,5% Zn; *3*—N—P—K + 1% Zn; *4*—N—N—P—K + 3% Zn; *5*—N—P—K + 0,5% Zn (șlam).

biologice care au loc în sol în relația sol — plantă, în biochimia și fiziologia plantelor s-a inițiat un ciclu de testări, pe anumite culturi, ale îngrășămintelor cu zinc obținute. Acestea se referă la gradul de asimilare a substanțelor nutritive din sol și îngrășăminte, disponibilitatea elementelor nutritive din sol și îngrășăminte, stabilirea celei mai bune metode de aplicare a îngrășămintelor cu zinc, efectul îngrășămintelor cu zinc asupra producției și calității unor culturi.

În vederea stabilirii eficienței îngrășămintelor complexe cu zinc, s-au efectuat studii privind dinamica de absorbție a zincului de către plante în cursul unei perioade de vegetație. Prin analiză chimică, s-au stabilit coeficientul de utilizare a zincului (raportul dintre zincul absorbit de plantă și zincul total introdus cu îngrășămîntul) și coeficientul remanent (raportul dintre zincul rămas în sol și zincul total introdus). Datele experimentale sînt prezentate în tabelul 5.

Din aceste date rezultă că o bună eficiență prezintă îngrășămintele cu conținut redus în zinc, acestea avînd gradul de utilizare cel mai ridicat.

Tabelul 5

EFICIENȚA ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE CU ZINC

Conținut în Zn, %	0,05	0,15	0,5	1,0
Coeficien de utilizare, %	90	40	15	2
Coeficient remanent, %	10	60	85	98

Îngrășămintele cu 0,5% zinc au un coeficient de utilizare de 15% în primul an de aplicare, ceea ce asigură zincul pentru plante pe o perioadă de 5—6 ani.

Concluzii

Pe baza studiilor efectuate se poate trage concluzia că prin încorporarea unei surse de zinc în îngrășămintele complexe N—P—K, nu se modifică compoziția de fază a îngrășămîntului, zincul legîndu-se doar într-o anumită proporție sub formă de $ZnNH_4 \cdot PO_4$ produs solubil în citrat de amoniu și deci, asimilabil de către plante.

Bibliografie

1. IOVI, A. Îngrășăminte cu microelemente, Litografia I. P. Timișoara, 1982.
2. DAVIDESCU, D., DAVIDESCU V., Agrochimia, Ed. Didactică și Pedagogică, București. 1969.
3. CATALÎMOV, M. V., Microelementî i microudobrenia, Izd. Himiia, Moscova-Leningrad, 1965.
4. MILICĂ, C. I. și alții, Fiziologia vegetală, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1977.
5. FLORESCU M., Chimia și valențele ei cu agricultura, Ed. Ceres, București, 1972, p. 33.
6. IOVI, A., HAIDUC, C., PÂRLEA, GH., PÂRLEA, M., și NIMARĂ, A., Bul. șt. și tehn. al I. P. Timișoara. Seria chimie, **25(39)**, nr. 2, 1980. p. 17.
7. IOVI, A. Tehnologia îngrășămintelor minerale, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
8. CONONOV, A. V., TRUTNEVA, N. V. și EVDOCHINOVA, L. I., Zhur. priklad. khim., **51**, nr. 8, 1978, p. 1685.
9. RILO, R. P., CULICOV, B. A., CAGANSCHI, I. M., Zhur. priklad. khim. **55**, nr. 5, 1982, p. 1148.
10. IOVI A., Tehnologia acidului fosforic și fosfaților tehnici, Litografia I. P. Timișoara, 1975.
11. JDANOV, I. F., REVZINA, N. I., și UTOCIKINA, N. S., Khim. Prom. nr. 4, 1976, p. 42.
12. IOVI, A., URDEA, V. PÂRLEA, GH., HAIDUC, C. Rev. Chim., **28**, nr. 9, 1977, p. 856.
13. IOVI, A., URDEA, V., HAIDUC, C. și PÂRLEA, GH. Bul. șt. și tehn. al I. P. Timișoara. Seria chimie **24(38)**, nr. 2, 1979, p. 38.
14. IOVI, A., HAIDUC, C., PÂRLEA, GH. și PÂRLEA, M., Memoriile secțiilor științifice, Academia R.S.R., seria IV, 3, nr. 2 1980, p. 67.

Intrat în redacție: 24.VI.1983

GHEORGHE SZÉKELY
MARTIN VINCZE
MARTIN BARTALIS
OCTAVIAN NEGRU

Principii de calcul al reactoarelor gaz-lichid de tip D-RI pentru procese de polietoxilare

C.Z. 66.023.23

În lucrare se prezintă schemele principiale originale ale aplicării reactoarelor D-RI, la procesele de polietoxilare, schema instalației, dimensionarea reactorului intensiv, precum și tipurile și construcția duzelor folosite. Se mai descriu limitele raportului etilenoxidului dozat față de lichidul recirculat, valoarea vitezelor în duze și regimul hidraulic, caracterizat prin cifra Re.

The principial flow-sheets of the application of D-RI reactors at polyethoxylation processes, the scale-up of the intensive reactor and the types and construction of the applied nozzles are presented. The rate limits of etylenoxyde versus the recirculated liquid, the velocity values in the nozzles and the hydraulic flow regime characterized by Re numbers are also described.

В работе излагаются оригинальные принципиальные схемы применения реакторов D-RI *в процессах полиэтоксилирования, схема установки, расчет интенсивного реактора а также тип и конструкция сопел. Приводятся пределы соотношения дозируемого этиленоксида к оборотной жидкости, величина скорости в соплах и гидравлический режим, характеризуемый критерием Re.*

Substanțele tensioactive neionogene pe bază de produse polietoxilate sînt în ultimul timp larg răspîndite datorită multiplelor posibilități de utilizare în domenii foarte diferite, cum ar fi: agenți de spălare în industria textilă, agenți de preparație în industria de fire și fibre sintetice, emulgatori de tip ulei/apă în condiționarea substanțelor fitofarmaceutice etc.

Datorită cerințelor cantitative mărite, preocupările specialiștilor s-au canalizat spre:

— creșterea productivităților instalațiilor;

— îmbunătățirea parametrilor tehnico-funcționali ai produselor.

În ceea ce privește instalațiile de polietoxilare, literatura de specialitate [1—4] indică preocupări în acest sens, concretizate mai ales, prin intensificarea reacției (fiind vorba de reacții eterogene gaz-lichid) și îmbunătățirea transferului de căldură.

Considerațiile prezentate în lucrare se bazează, în parte, pe studiile efectuate pentru procesele de polietoxilare.

I. Mecanismul reacției de etoxilare

Reacția de polietoxilare a compușilor organici cu hidrogen activ este o reacție de substituție nucleofilă de ordinul 2 [5, 6].

În cataliză bazică prima treaptă este:

$$RXH \xrightarrow{OH^-} RX^- + H_2O \qquad (1)$$

iar treapta determinantă de viteză este atacul anionului (nucleofil) la un atom de carbon din ciclul etilenoxidului:

$$RX^- + CH_2-CH_2 \;(\text{O}) \xrightarrow{\text{încet}} RX-CH_2-CH_2-O^- \qquad (2)$$

În starea de tranziție se rupe legătura C—O pe măsura formării legăturii C—*X*. Anionul oxietilenic extrage rapid un proton dintr-o altă moleculă *RX*H:

$$RXH + RX-CH_2-CH_2-O^- \underset{\leftarrow}{\overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons RX^- + RX-CH_2-CH_2-OH \qquad (3)$$

Mersul reacției este controlat de:

— raportul concentrațiilor relative: $\dfrac{[RXH]}{\left[CH_2-CH_2\;(\text{O})\right]}$

— reactivitățile relative: RX^- și $RX-CH_2-CH_2-O^-$

— acidițăile relative ale: RXH și $RX-CH_2-CH_2-OH$

În formulele prezentate, *R* reprezintă un lanț alchilic sau aril-alchilic, iar *X* un heteroatom (O, N, S etc.)

Reacția oxidului de etilenă cu compuși organici avînd atomi de hidrogen activ se încadrează în categoria reacțiilor heterogene gaz-lichid, ceea ce înseamnă că viteza procesului nu este influențată numai de starea de tranziție conform ecuației (2), ci și de suprafața specifică de contact gaz-lichid, coeficienții de difuziune, presiunea parțială a oxidului de etilenă etc.

Ing. GHEORGHE SZÉKELY, ing. MARTIN VINCZE, ing. MARTIN BARTALIS și ing. OCTAVIAN NEGRU, Întreprinderea de Detergenți — Timișoara.

Reacţia de deschidere a ciclului oxidului de etilenă este puternic exotermă, căldura degajată fiind de circa 22 kcal/mol. Condiţiile de reacţie general valabile sînt: temperaturi cuprinse în limitele de 120—180°C, şi presiuni între 1 şi 4 bari.

II. Aplicarea reactoarelor de tip D-RI la reacţiile de etoxilare

Reactoarele de polietoxilare, în care recircularea se făcea fie prin agitare mecanică, fie cu ajutorul unei pompe exterioare, sînt depăşite din punct de vedere tehnic de 10—15 ani.

Noile procedee constau, în esenţă, în injectarea în masa de reacţie a ambelor faze, printr-o duză specială, cu viteze foarte mari. Acest lucru asigură formarea unui curent puternic turbulent, datorită antrenării unei părţi a masei de reacţie de către fluidul injectat. Forma constructivă a reactorului permite o recirculare însemnată, generată de energia înmagazinată în curent. După recirculare, însoţită de o bună amestecare, masa de reacţie trece apoi în schimbătorul de căldură.

Pentru studiu s-a ales un reactor de deplasare-recirculare internă (de tip D—RI) [7—12], care s-a adaptat condiţiilor reacţiilor de polietoxilare [13],

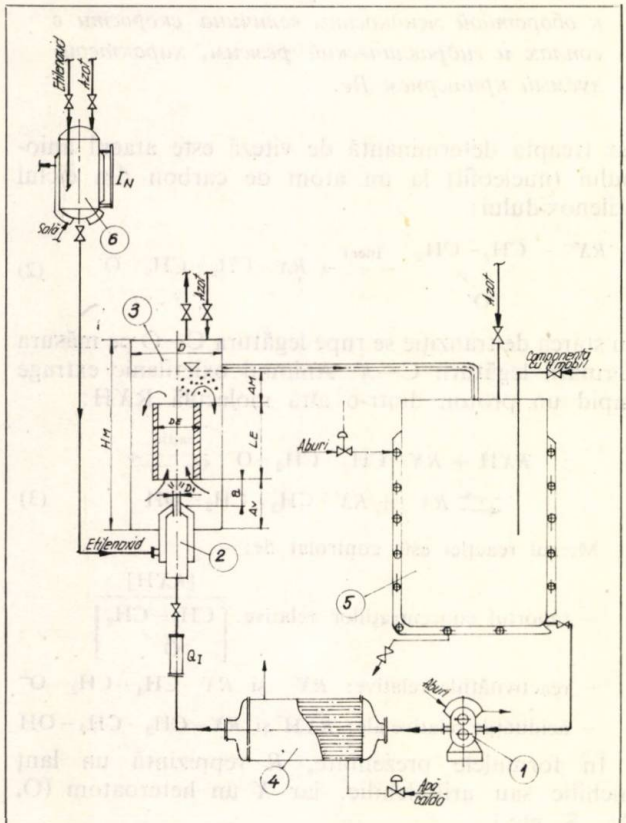


Fig. 1.

1 — pompă pentru lichide vîscoase; *2* — sistem de ejecţie; *3* — reactor gaz-lichid; *4* — schimbător de căldură material—apă caldă; *5* — vas de recirculare; *6* — vas de măsură pentru etilenoxid. AM — distanţa dintre capătul superior al ţevii interioare şi nivelul preaplinului; AV—distanţa fundului reactorului de ţeava interioară; a — distanţa dintre duză şi ţeava interioară; D — diametrul interior al mantalei reactorului; D_1 — diametrul interior al duzei; D_E — diametrul ţevii interioare de dirijare; L_E — înălţimea ţevii interioare de dirijare; H_M — înălţimea totală a reactorului; I_N — indicator de nivel; Q_I — debitmetru.

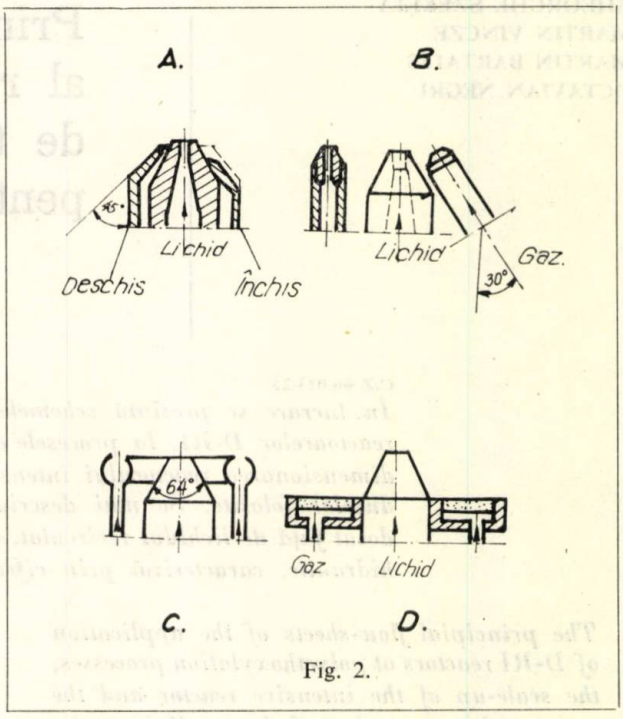


Fig. 2.

acesta trebuind să îndeplinească două funcţiuni principale: 1) dispersarea fină a fazei gazoase în cea lichidă şi 2) realizarea unor condiţii hidrodinamice favorabile cu ajutorul turbulenţei. Reactoarele de acest tip sînt de formă cilindrică, dimensionate astfel încît să realizeze condiţii hidrodinamice optime pentru maximizarea contactului între faze.

Reactorul constă din doi cilindri concentrici, fără organe mobile de agitare, avînd montat la partea inferioară un sistem de distribuţie a gazului. Un parametru important al sistemului este distanţa dintre partea superioară a duzei şi capătul inferior al cilindrului interior, notat cu *a* (fig. 1). În spaţiul caracterizat prin parametrul *a* se produce amestecarea dintre fluidul injectat şi masa de reacţie, obţinîndu-se o turbulenţă maximă, care, la rîndul ei, guvernează circulaţia prin întregul reactor. Recircularea internă are loc între cei doi cilindri concentrici, unde, în cazul dimensionării corecte, are loc în mare măsură reacţia chimică.

Pentru calculul coeficienţilor de transfer în cazul reactoarelor de tip D—RI, se poate apela la orice teorie bazată pe prezumţia că etapa determinantă de viteză este difuziunea.

III. Descrierea instalaţiei de polietoxilare

1. *Principalele aparate şi utilaje*

În principiu, instalaţia cuprinde (fig. 1), alături de reactorul gaz—lichid, *3*, prevăzut cu un sistem de injecţie, *2*, un vas capabil să preia excedentul de volum rezultat în urma etoxilării, unde lichidul este recirculat cu ajutorul unei pompe, *1*. Pe refularea pompei se montează un schimbător de căldură, *4*, răcit cu apă caldă, (pentru evitarea solidificării materialului în ţevile schimbătorului), care preia căldura de reacţie a produsului, cu scopul menţinerii unui regim optim în reactor.

2. *Condiţiile aplicării reactorului de tip D—RI*

În cazul modelărilor apă—aer [8] s-au studiat următoarele sisteme de distribuire a gazului (fig. 2): duză inelară pentru gaz—lichid (A) duză cu distribuitor de gaz vertical sau montat în unghi de 30° faţă de verticală (*B*); inele distribuitoare de gaz (*C*); plăci fritate (*D*).

În toate cazurile, lichidul, care are un rol important în dispersia uniformă a fazei gazoase, intră printr-un ajutaj central, în care se realizează viteze extrem de mari, cu scopul realizării fenomenului de turbulenţă maximă. (În cazul modelărilor cu apă s-au realizat regimuri puternic turbulente cu Re mai mare de 10^5). În aceste condiţii se asigură aportul energetic necesar realizării unui contact interfazic maxim între reactanţi.

În cazul proceselor de polietoxilare, datorită faptului că se lucrează cu oxid de etilenă lichid, trebuie luat în considerare faptul că, concomitent cu distribuţia fină a acestuia, are loc fenomenul de schimbare de stare de agregare. Se consideră că acest fapt nu schimbă esenţa tratării cinetice şi hidrodinamice a problemei, dar s-a ţinut cont la calculul termic al reactorului de consumul datorat căldurii latente de vaporizare.

Din studiul sistemelor prezentate au mai rezultat următoarele:

1) este neeconomicos ca viteza curentului de antrenare (în duză) la reactoarele de acest tip să depăşească 84 m/s;

2) mărimea transferului de masă între fazele gazoase şi lichide fiind în funcţie de conţinutul de gaz absorbit [15], sistemele de injecţie faţă de alte tipuri de reactoare asigură un conţinut mare de gaz în amestecurile formate din două faze;

3) s-a realizat o duză inelară pentru gaz—lichid, pentru a cărei proiectare au existat date experimentale. La acest sistem se asigură constructiv ambele funcţiuni ale curentului lichidului de antrenare: distribuţia fină a gazului şi turbulenţă maximă în spaţiul de reacţie;

4) intensitatea recirculării lichidului în sistem creşte cu creşterea gradului de zvelteţe a reactorului: $S = H_M/D$ (fig. 1). Zvelteţea recomandată pentru astfel de reactoare este de circa 7;

5) cu cît gradul de turbulenţă este mai mare, cu atît dispersia în bule fine a gazului şi repartiţia lui sînt mai uniforme în spaţiul de reacţie. În exemplele din literatură, pentru sisteme modelate cu apă/aer, s-a ajuns la $Re = 10^5$ (sau mai mare). La sistemele organice mult mai vîscoase, cifrele Re limită luate în calcul se reduc, fiind invers proporţionale cu mărimea viscozităţii.

3. *Calculul şi dimensionarea reactorului. Soluţii tehnice adoptate*

Luîndu-se în considerare bazele teoretice de calcul pentru reactoare intensive gaz — lichid, au rezultat pentru valori ale criteriilor hidrodinamice şi de transfer de masă optime, rapoarte şi relaţii de dimensionare a reactorului [8].

Tabelul 1

PARAMETRII OBŢINUŢI LA MODELAREA CU APĂ ŞI AER A UNUI REACTOR PRIN EJECŢIE

Diametrul reactorului	$D = 290$ mm
Diametrul clindrului interior	$D_E = 171$ mm $\frac{D_E}{D} = 0{,}59$
Grosimea peretelui:	$\delta_E = 5$ mm; $D/\delta_E = 58$
Distanţa cilindrului interior de fundul reactorului	$A_V = 73$ mm; $A_V/D = 0{,}25$
Distanţa duzei de cilindrul interior de ghidaj	$a = 17$ mm $a/D = 0{,}06$
Distanţa dintre capătul superior al cilindrului interior şi cota preaplinului	$A_M = 102-649$ mm $A_{M/D} = 0{,}35-2{,}24$
Diametrul duzelor de laborator experimentate	$D_1 = 1{,}8-10$ mm; $D/D_1 = 159-29$
Lungimea cilindrului interior	$L_E = 1{,}29-5{,}64$ m;
Înălţimea totală de amestecare H_M (pînă la preaplin) respectiv gradul de zvelteţe:, S	$H_M = 2{,}01-6{,}37$ m $S = \frac{H_M}{D} = 6{,}9-22$
Volumul reactorului (pentru $A_M = 649$ mm)	$V_M = 129$ l
Presiunea în reactor	P_0 = atmosferic
Temperatura în reactor	$T = 20°C$
Debitul de lichid	$\dot{V}_L = 0-5$ m³/h
Debitul de gaz	$\dot{V}_G = 0-20$ m³/h (0°C, 760 Torr).
Puterea necesară curentului de antrenare	$N_L = 0-1$ kW
Puterea necesară gazării sistemului	$N_G = 0-1$ kW
Cifra Reynolds a curentului de antrenare	$Re_1 = 0-2{,}2\ 10^5$
Viteza curentului de antrenare a lichidului	$W_{L_1} = 0-84$ m/s

Iniţial s-au luat în considerare recomandările pentru modelări cu aer—apă [11]:

$$\frac{D_E}{D_1} = \sqrt{44} = 6{,}75 \qquad (4)$$

Parametrii obţinuţi la modelarea cu apă şi aer a unui reactor cu recirculare internă prin injecţie sînt cei daţi în tabelul 1, notaţiile fiind în concordanţă cu figura 1.

Pentru ca reactorul să poată servi şi scopurilor productive, de la bun început s-au ales dimensiuni mai mari (fig. 1, 3), unde: $D_E = 120$ mm; $D = 200$ mm; $H_M = 1400$ mm; (conf.[8]), $D_E/D = 0{,}59$ şi zvelteţea $H_M/D = 6{,}9-22$.

Pentru curentul de antrenare la ieşire din duză, se recomandă [3] regimuri turbulente cît mai intense ($Re = 10^5$, max. $2{,}2 \cdot 10^5$), fiind experimentate viteze pînă la 84 m/s, în *cazul modelărilor cu apă*. În condiţiile cele mai defavorabile ale aducţilor polietilenoxidici, luînd pentru viscozitate 140 cP şi calculînd cu $W = 42{,}5$ m/s, s-a obţinut $Re = 2550 > 2300$, recomandat în brevete.

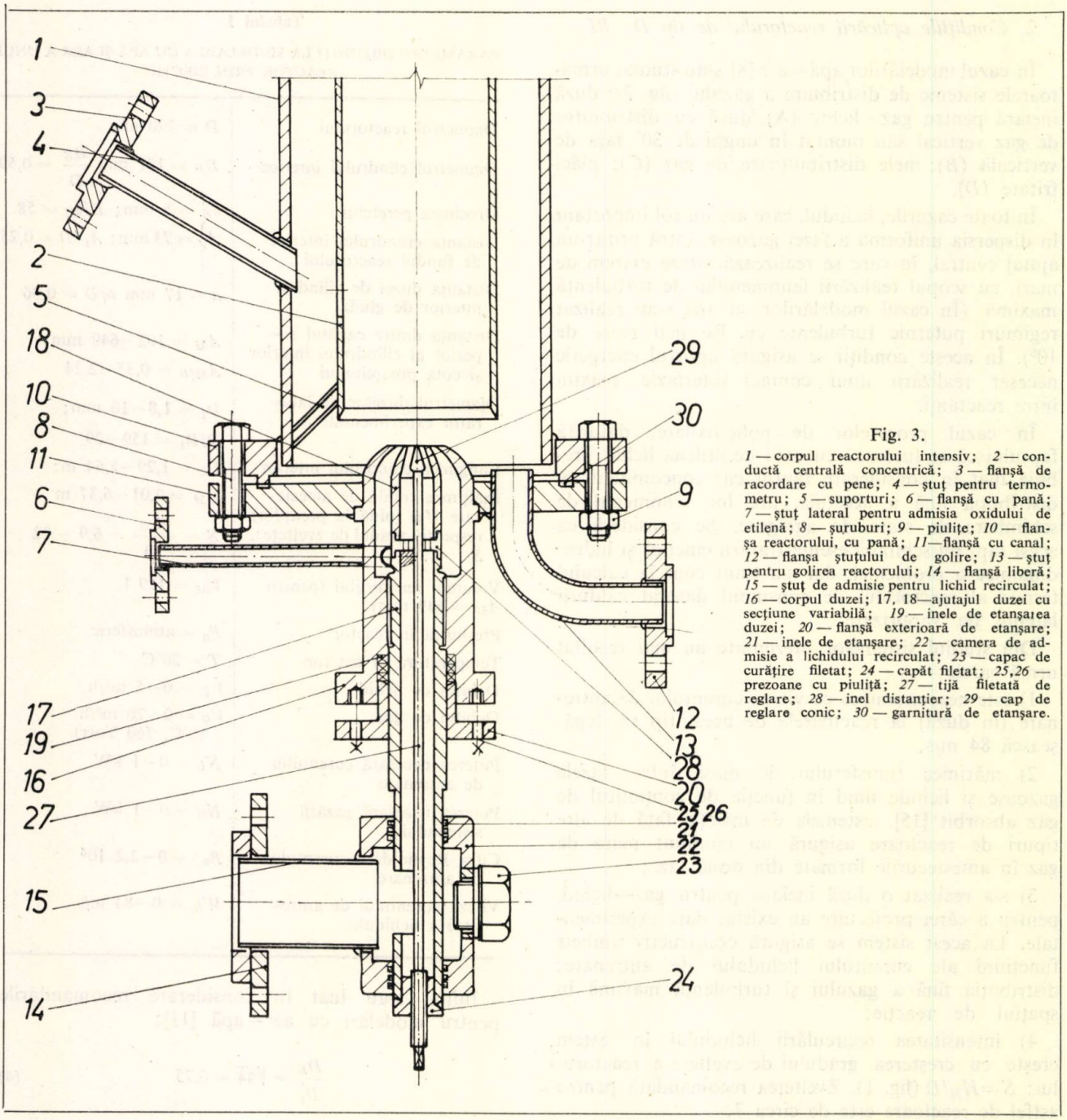


Fig. 3.

1 — corpul reactorului intensiv; *2* — conductă centrală concentrică; *3* — flanşă de racordare cu pene; *4* — ştuţ pentru termometru; *5* — suporturi; *6* — flanşă cu pană; *7* — ştuţ lateral pentru admisia oxidului de etilenă; *8* — şuruburi; *9* — piuliţe; *10* — flanşa reactorului, cu pană; *11*—flanşă cu canal; *12* — flanşa ştuţului de golire; *13* — ştuţ pentru golirea reactorului; *14* — flanşă liberă; *15* — ştuţ de admisie pentru lichid recirculat; *16* — corpul duzei; 17, 18—ajutajul duzei cu secţiune variabilă; *19* — inele de etanşarea duzei; *20* — flanşă exterioară de etanşare; *21* — inele de etanşare; *22* — camera de admisie a lichidului recirculat; *23* — capac de curăţire filetat; *24* — capăt filetat; *25,26* — prezoane cu piuliţă; *27* — tijă filetată de reglare; *28* — inel distanţier; *29* — cap de reglare conic; *30* — garnitură de etanşare.

Pentru viteze lineare de $W = 42{,}5$ m/s într-o duză cu $D_1 = 10$ mm, rezultă pompe volumice de recirculare de 10—20 m³/h. Calculînd cu viscozităţi conform [14] de numai 75 cP, rezultă cifre Re mai convenabile, regimul fiind mai turbulent, pentru aceeaşi viteză în duză (Re = 5000).

La dimensionarea bună a reactorului este esenţială distanţa a între capătul duzei şi capătul inferior al cilindrului interior, avînd prelucrată special partea inferioară, pentru realizarea unui regim hidrodinamic optim pentru circulaţia lichidului în spaţiul inelar dintre cei doi cilindri, în vederea realizării unui bun transfer de masă [11].

S-a dimensionat o duză pentru injectarea sistemului gaz—lichid, luînd în considerare cotele şi unghiurile constructive recomandate [15]. Coeficientul de ejecţie rezultat a fost de $u = 0{,}042$.

Calculul pierderii de presiune s-a făcut conform [16], rezultînd o valoare de 5 kgf/cm² (ţinînd cont de întregul circuit). O pompă cu o presiune de 10 kgf/cm² a fost în toate cazurile corespunzătoare.

Conform literaturii [6], exotermicitatea reacţiei de polietoxilare este de $\Delta H = -22$ kcal/mol etilenoxid adiţionat, iar căldura de vaporizare este de $r = +6{,}1$ kcal/mol. Conform tabelelor din literatură [15, 17], s-a stabilit coeficientul total de transfer de căldură ca fiind $k = 200$ kcal/m²·h·°C. Considerînd temperatura de reacţie de + 160°C, iar cea a agentului de răcire de + 60°C, a rezultat un schimbător de căldură cu o suprafaţă de 6 m². Evident, pentru a avea un coeficient de siguranţă mărit în exploatare, suprafaţa de schimb practic realizată este ceva mai mare.

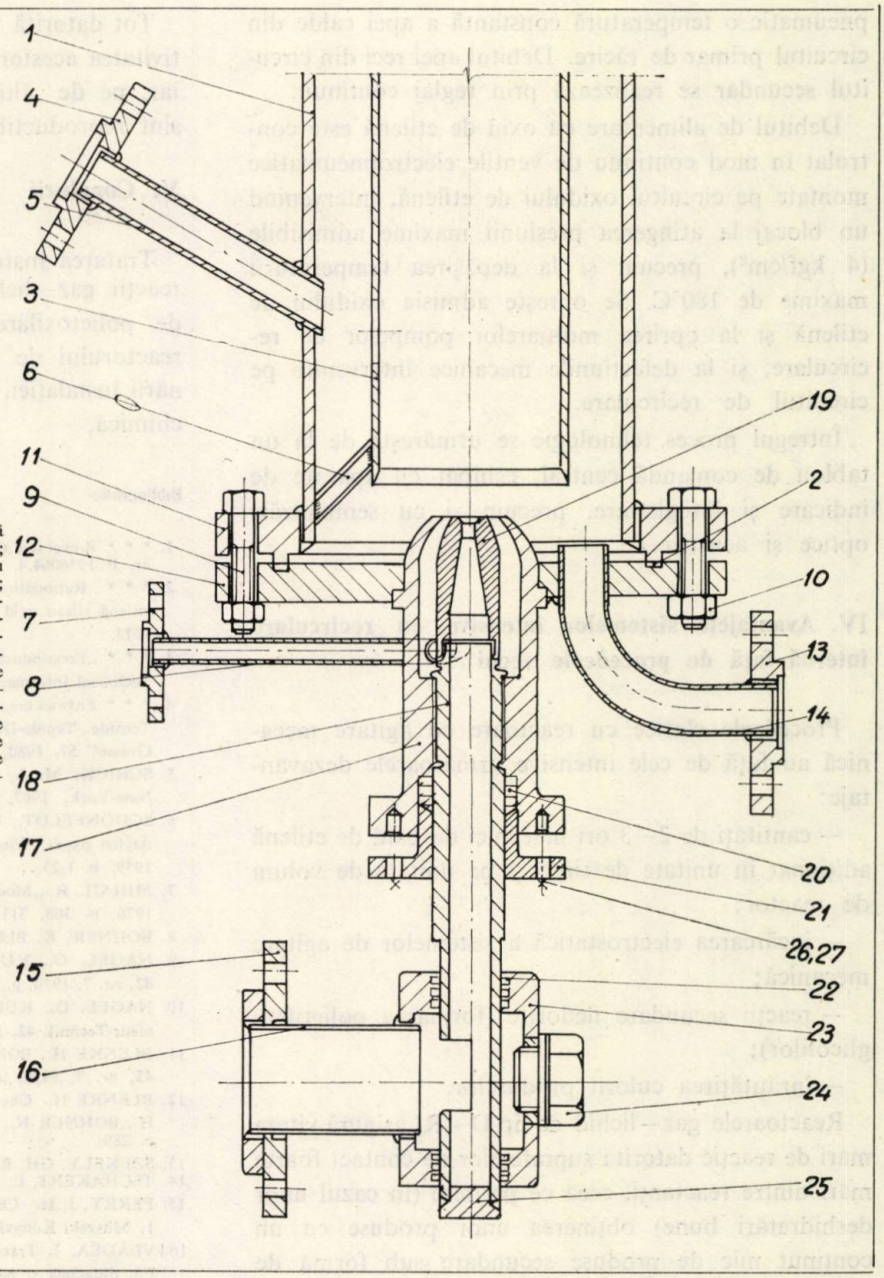


Fig. 4:

1 — corpul reactorului intensiv; *2* — garnitură de etanşare; *3* — conductă centrală concentrică; *4* — flanşă de racordare cu pene; *5* — ştuţ pentru termometru; *6* — suporturi; *7* — flanşă cu pană; *8* — ştuţ lateral pentru admisia oxidului de etilenă; *9* — şuruburi; *10* — piuliţă; *11* — flanşa reactorului cu pană; *12* — flanşă cu canal; *13* — flanşă cu pană; *14* — ştuţ pentru golirea reactorului; *15* — flanşă liberă; *16* — ştuţ de admisie pentru lichid recirculat; *17* — corpul duzei; *18* — ghidaj interior; *19* — ajutajul duzei; *20* — garnitură de etanşare; *21* — flanşă exterioară de etanşare; *22* — inele de etanşare; *23* — camera de admisie a lichidului recirculat; *24* — capac de curăţire filetat; *25* — capăt etanş sudat; *26,27* — prezoane cu piuliţă.

Pentru reducerea proporţiei de polietilenglicoli ce se formează ca produse secundare, este esenţială deshidratarea componentei ce se supune polietoxilării, ceea ce se realizează în vase etanşe, prevăzute cu agitatoare mecanice, sub regim de vacuum de 80—85% şi temperaturi de 130°C.

Trebuie amintit că la pornirea sintezei de etoxilare este necesară încălzirea prealabilă pentru asigurarea energiei de activare, care este de + 16 kcal/mol [5], în vederea preîntîmpinării acumulării de oxid de etilenă, care poate duce la reacţii explozive.

4. *Descrierea sistemelor de duze pentru gaz—lichid realizate*

Pentru ilustrarea unor soluţii de injectare-amestecare, în figura 3 se reprezintă un sistem de pulverizare pentru gaz—lichid, cu cap de reglare la admisia componentei cu hidrogen activ, iar în figura 4, un sistem de pulverizare pentru gaz—lichid cu ajutaje interşanjabile ale duzelor, pentru optimizarea vitezelor de intrarea în reactor (diametrele fiind de 8, 10, 12 şi 14 mm).

5. *Consideraţii asupra automatizării instalaţiei de polietoxilare*

Instalaţia de polietoxilare este astfel concepută încît să lucreze în condiţii de siguranţă mărită.

Menţinerea constantă a temperaturii în reactor se asigură în mod automat, prin reglaj continuu, printr-un ventil cu 3 căi de pe circuitul de recirculare a amestecului de reacţie, prin admisia unei cantităţi mai mari sau mai mici de produs prin schimbătorul de căldură. Acesta este răcit cu apă caldă de 60—80°C, pentru evitarea depunerii produselor pe circuit. Apa caldă, la rîndul ei, este răcită cu apă rece, în schimbătoare multitubulare, păstrîndu-se prin reglaj electro-

pneumatic o temperatură constantă a apei calde din circuitul primar de răcire. Debitul apei reci din circuitul secundar se realizează prin reglaj continuu.

Debitul de alimentare cu oxid de etilenă este controlat în mod continuu de ventile electropneumatice montate pe circuitul oxidului de etilenă, intervenind un blocaj la atingerea presiunii maxime admisibile (4 kgf/cm²), precum şi la depăşirea temperaturii maxime de 180°C. Se opreşte admisia oxidului de etilenă şi la oprirea motoarelor pompelor de recirculare, şi la defecţiunile mecanice intervenite pe circuitul de recirculare.

Întregul proces tehnologic se urmăreşte de la un tablou de comandă central, echipat cu aparate de indicare şi înregistrare, precum şi cu semnalizări optice şi acustice.

IV. Avantajele sistemelor intensive cu recirculare internă faţă de procedeele vechi

Procedeele clasice cu reactoare cu agitare mecanică au faţă de cele intensive următoarele dezavantaje:

— cantităţi de 2—3 ori mai mici de oxid de etilenă adiţionat în unitate de timp şi pe unitate de volum de reactor;

— încărcarea electrostatică a sistemelor de agitare mecanică;

— reacţii secundare nedorite (formarea polietilenglicolilor);

— înrăutăţirea culorii produselor.

Reactoarele gaz—lichid de tip D—RI asigură viteze mari de reacţie datorită suprafeţelor de contact foarte mari dintre reactanţi, ceea ce permite (în cazul unor deshidratări bune) obţinerea unor produse cu un conţinut mic de produse secundare sub formă de polietilenglicoli (1—2%).

Datorită timpului scurt de menţinere a produselor la temperaturi relativ ridicate (160—180°C), culoarea produselor este deschisă, ceea ce este în concordanţă cu solicitările beneficiarilor.

Tot datorită vitezelor mai mari de reacţie, productivitatea acestor instalaţii este ridicată, pe de o parte, iar, pe de altă parte, caracteristicile produselor sînt reproductibile.

V. Concluzii

Tratarea matematică a reactoarelor D—RI pentru reacţii gaz—lichid, în care se încadrează şi reacţiile de polietoxilare, a permis calculul şi proiectarea reactorului de polietoxilare şi elucidarea dimensionării instalaţiei, precum şi a elementelor de inginerie chimică.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.F.G. înregistrat în R.S.R. nr. 63.879/10.07.1970, certificat nr. P 1936064.4.
2. * * * „Raţionalizarea metodelor de fabricaţie a aducţilor de oxid de etilenă şi/sau oxid de propilenă" prospect Pressindustria, Milano-Italia 1973.
3. * * * „Pressindustria process" for ethoxylation and propoxylation· Technical Information no. 78/01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08.
4. * * * Entwicklung in Anlagebau für die Herstellung nichtionischer Tenside. Tenide-Detergents nr. 3, 1981, p. 167; P. Stranev „Sostanze Grasse" **57**, 1980, p. 77.
5. SCHICK, M. J. „Nonionic surfactans" Ed. Marcel Dekker Inc., New-York, 1967, p. 11.
6. SCHÖNFELDT, N. „Oberflächenactiven Anlagerungsprodukte des Ätylen oxyds. Wissenschaftlichen Verlagsgesellschaft M.B.H., Stuttgart, 1959, p. 1,23.
7. MIHAIL, R. „Modelarea reactoarelor chimice", Ed. tehnică, Bucureşti, 1976, p. 308, 313.
8. BOHNER, K. BLENKE, H. Verfahrenstechnik **6**, nr. 2, 1972, p. 50
9. NAGEL, O., KÜRTEN, H., SINN, R. Chemie-Ingenieur-Technik, **42**, nr. 7, 1970, p. 474.
10. NAGEL, O., KÜRTEN, H. HEGNER, B., SINN R. Chemie-Ingenieur-Technik **42**, nr. 14, 1970, p. 921.
11. BLENKE H., BOHNER K., HIRNER W. Chemie-Ingenieur-Technik **42**, nr. 7, 1970, p. 479.
12. BLENKE H. Chemie-Ingenieur-Technik, **39**, 1967, p. 109 şi BLENKE H., BOHNER K., SCHUSTER S. Chemie-Ingenieur-Techik **37**, 1965, p. 289
13. SZEKELY, GH. Brevet R.S.R. nr. 89527, 1977.
14. TSCHAKERT, E. H., Seifen-Ole-Fette-Wachse **98**, nr. 19, 1972, p. 608.
15. PERRY, J. H. Chemical Engineers Handbook, Ed. în limba maghiară **1**, Müszaki Könyvkiado, Budapest, 1968, p. 550; 965.
16. VLĂDEA, I. Tratat de termodinamică tehnică şi transmiterea căldurii Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 416.
17. PAVLOV, K. F., ROMANKOV, P. G., NOSKOV, A. A. Exerciţii şi probleme de procese şi aparate în tehnologia chimică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1970 p. 245.
18. SZÉKELY, GH. Brevet R.S.R., nr. 89528, 1977.

Intrat în redacţie: 3.II.1982

pneumatic o temperatură constantă a apei calde din circuitul primar de răcire. Debitul apei reci din circuitul secundar se realizează prin reglaj continuu.

Debitul de alimentare cu oxid de etilenă este controlat în mod continuu de ventile electropneumatice montate pe circuitul oxidului de etilenă, intervenind un blocaj la atingerea presiunii maxime admisibile (4 kgf/cm²), precum şi la depăşirea temperaturii maxime de 180°C. Se opreşte admisia oxidului de etilenă şi la oprirea motoarelor pompelor de recirculare, şi la defecţiunile mecanice intervenite pe circuitul de recirculare.

Întregul proces tehnologic se urmăreşte de la un tablou de comandă central, echipat cu aparate de indicare şi înregistrare, precum şi cu semnalizări optice şi acustice.

IV. Avantajele sistemelor intensive cu recirculare internă faţă de procedeele vechi

Procedeele clasice cu reactoare cu agitare mecanică au faţă de cele intensive următoarele dezavantaje:

— cantităţi de 2—3 ori mai mici de oxid de etilenă adiţionat în unitate de timp şi pe unitate de volum de reactor;

— încărcarea electrostatică a sistemelor de agitare mecanică;

— reacţii secundare nedorite (formarea polietilenglicolilor);

— înrăutăţirea culorii produselor.

Reactoarele gaz—lichid de tip D—RI asigură viteze mari de reacţie datorită suprafeţelor de contact foarte mari dintre reactanţi, ceea ce permite (în cazul unor deshidratări bune) obţinerea unor produse cu un conţinut mic de produse secundare sub formă de polietilenglicoli (1—2%).

Datorită timpului scurt de menţinere a produselor la temperaturi relativ ridicate (160—180°C), culoarea produselor este deschisă, ceea ce este în concordanţă cu solicitările beneficiarilor.

Tot datorită vitezelor mai mari de reacţie, productivitatea acestor instalaţii este ridicată, pe de o parte, iar, pe de altă parte, caracteristicile produselor sînt reproductibile.

V. Concluzii

Tratarea matematică a reactoarelor D—RI pentru reacţii gaz—lichid, în care se încadrează şi reacţiile de polietoxilare, a permis calculul şi proiectarea reactorului de polietoxilare şi elucidarea dimensionării instalaţiei, precum şi a elementelor de inginerie chimică.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.F.G. înregistrat în R.S.R. nr. 63.879/10.07.1970, certificat nr. P 1936064.4.
2. * * * „Raţionalizarea metodelor de fabricaţie a aducţilor de oxid de etilenă şi/sau oxid de propilenă" prospect Pressindustria, Milano-Italia 1973.
3. * * * „Pressindustria process" for ethoxylation and propoxylation· Technical Information no. 78/01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08.
4. * * * Entwicklung in Anlagebau für die Herstellung nichtionischer Tenside. Tenide-Detergents nr. 3, 1981, p. 167; P. Stranev „Sostanze Grasse" **57**, 1980, p. 77.
5. SCHICK, M. J. „Nonionic surfactans" Ed. Marcel Dekker Inc., New-York, 1967, p. 11.
6. SCHÖNFELDT, N. „Oberflächenactiven Anlagerungsprodukte des Ätylen oxyds. Wissenschaftlichen Verlagsgesellschaft M.B.H., Stuttgart, 1959, p. 1,23.
7. MIHAIL, R. „Modelarea reactoarelor chimice", Ed. tehnică, Bucureşti, 1976, p. 308, 313.
8. BOHNER, K. BLENKE, H. Verfahrenstechnik **6**, nr. 2, 1972, p. 50
9. NAGEL, O., KÜRTEN, H., SINN, R. Chemie-Ingenieur-Technik, **42**, nr. 7, 1970, p. 474.
10. NAGEL, O., KÜRTEN, H. HEGNER, B., SINN R. Chemie-Ingenieur-Technik **42**, nr. 14, 1970, p. 921.
11. BLENKE H., BOHNER K., HIRNER W. Chemie-Ingenieur-Technik **42**, nr. 7, 1970, p. 479.
12. BLENKE H. Chemie-Ingenieur-Technik, **39**, 1967, p. 109 şi BLENKE H., BOHNER K., SCHUSTER S. Chemie-Ingenieur-Techik **37**, 1965, p. 289
13. SZEKELY, GH. Brevet R.S.R. nr. 89527, 1977.
14. TSCHAKERT, E. H., Seifen-Ole-Fette-Wachse **98**, nr. 19, 1972, p. 608.
15. PERRY, J. H. Chemical Engineers Handbook, Ed. în limba maghiară **1**, Müszaki Könyvkiado, Budapest, 1968, p. 550; 965.
16. VLĂDEA, I. Tratat de termodinamică tehnică şi transmiterea căldurii Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 416.
17. PAVLOV, K. F., ROMANKOV, P. G., NOSKOV, A. A. Exerciţii şi probleme de procese şi aparate în tehnologia chimică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1970 p. 245.
18. SZÉKELY, GH. Brevet R.S.R., nr. 89528, 1977.

Intrat în redacţie: 3.II.1982

MARIA MANOLESCU
MAGDALENA IONESCU
LIVIU MIHAIL BĂLOIU
ANCA ANGELESCU
SILVA CONSTANTINESCU

Identificarea prin cromatografie pe strat subțire a tipurilor de esteri fosforici etoxilați existenți în produsele industriale

C.Z:543.544:547.26'118

În lucrare se prezintă o metodă de identificare, prin cromatografie pe strat subțire, a amestecurilor de esteri fosforici, proveniți de la materii prime etoxilate. Utilizînd silicagel, ca fază staționară, un amestec de alcool terțbutilic, acetonă, apă și amoniac (5:4:1:1) ca fază mobilă și doi reactivi, Dragendorff și unul molibdenic, se poate identifica prezența mono-, di- și triesterilor, precum și a acidului fosforic liber și a materiilor prime etoxilate nereacționate. S-a evidențiat că, în sistemul studiat, valorile R_f depind doar de gradul de esterificare a acidului fosforic.

A method for the identification of etoxylated phosphoric esthers is presented using thin layer chromatography. By using silicagel as stationary phase, a mixture consisting of tertiary butanol, acetone, ammonia solution and water (5:4:1:1) as mobile phase and two reagents, Dragendorff and a molibdenic one, the mono—, di — and triesters, as well as free phosphoric acid and the etoxilated raw materials can be identified. In this system, the R_f values are depending only on the esterification degree of the phosphoric acid.

Излагается метод идентификации тонкослойной хроматографией смесей фосфорных эфиров, происходящих из этоксилированного сырья. Применяя силикагель в качестве стационарной фазы, смесь третичного бутилового спирта, ацетона, воды и аммиака /5:4:1:1/ в качестве подвижной фазы и два реактива /Драгендорф и молибденовый/ можно идентифицировать присутствие моно-, ди- и триэфиров, а также свободной фосфорной кислоты и непрореагировавшего этоксилированного сырья. Было выявлено, что в изученной системе значение R_f зависит только от степени этерификации фосфорной кислоты.

Interesul pentru esterii fosforici a crescut odată cu utilizarea lor ca tenside, ceea ce a condus la diversificarea gamei materiilor prime utilizate pentru obținerea lor, care, în prezent, include și alcooli grași și fenoli etoxilați.

Industrial se obțin amestecuri, care conțin unul sau mai mulți compuși, cu grade diferite de esterificare, alături de materii prime nereacționate, amestecuri, care, de cele mai multe ori, se pot utiliza, ca atare. Pentru caracterizarea șarjelor, este necesară, mai întîi, identificarea tipurilor de esteri existenți. O metodă rapidă, utilizată curent în practica de laborator, este cromatografia pe strat subțire.

Identificarea, prin cromatografie pe strat subțire, a esterilor fosforici neetoxilați a făcut obiectul unor cercetări anterioare, studiindu-se esterii cu radical alchil scurt [1—5] sau cu radical aromatic [2—5]. Un studiu aprofundat, asupra condițiilor de lucru și a unor relații între structura moleculară a esterului și compoziția fazei mobile, a fost efectuat asupra diesterilor cu radical alchil de diferite lungimi, C_1—C_5, și mai mare [6]. Drept faze staționare, s-au folosit silicagel și celuloză.

În lucrare, s-a extins utilizarea cromatografiei pe strat subțire la identificarea esterilor fosforici, cu lanț alifatic și aromatic etoxilat.

Partea experimentală

Drept fază staționară, s-a utilizat Kieselgel G, (tip 60) Merck, care a fost aplicat pe plăci de sticlă, de 20×10 cm, sub forma unui strat, de 0,25 mm.

Faza mobilă utilizată a fost constituită dintr-un amestec de alcool terțbutilic (Merck), acetonă (Merck), amoniac, soluție 25% în apă (Reactivul) și apă distilată, în următoarele proporții în volume: 50: 40: 10: 10.

Drept agenți pentru detecție, s-a utilizat un reactiv molibdenic, preparat în modul descris în literatură [1], precum și reactiv Dragendorff [7].

Etaloanele utilizate au fost mono-, di- și tri- esteri 2-etil-hexil-fosforici (BDH). Atît etaloanele, cît și probele industriale analizate au fost folosite sub formă de soluții, 1% în etanol absolut.

Dr. ing. MARIA MANOLESCU, dr. chim. MAGDALENA IONESCU dr. chim. LIVIU MIHAIL BĂLOIU, dr. chim ANCA ANGELESCU și chim SILVA CONSTANTINESCU, Academia de Studii Economice — București

Modul de lucru

Plăcile cromatografice, înainte de a fi folosite, au fost activate, prin încălzire, la 110—120°C, timp de o oră. Developarea s-a efectuat în cameră saturată, prin tehnica ascendentă, timpul fiind de 2 h, pentru o distanță de migrare a frontului de 11 cm. După uscarea în etuvă a plăcilor, acestea au fost stropite cu reactiv molibdenic, prin pulverizare, apoi s-au ținut la etuvă, timp de 30 de minute, la temperatura de 110—120°C. În unele cazuri, operația s-a repetat, de două sau chiar de trei ori. Apar pete de culoare galbenă, pentru acid fosforic și esteri neetoxilați, și de culoare mai închisă, spre brun, pentru cei etoxilați. Frontul solventului apare, de asemenea brun, dar este mai puțin intens. În cazul utilizării reactivului Dragendorff, se pulverizează reactivul peste placa uscată, iar petele apar colorate în galben — orange, pe fond alb, la temperatura camerei.

Rezultate și discuții

Pe baza datelor din literatură, s-a optat pentru folosirea, ca fază staționară, a silicagelului, care este mai rezistent la încălzirea la 120°C, necesară detecției cu reactiv molibdenic [2]. Faza mobilă a fost aleasă, de asemenea, pe baza datelor de literatură [1, 2], întrucît conduce la valori ale R_f net diferite, pentru mono-, di- și triesteri fosforici. Cei doi reactivi de detecție aleși se diferențiază, prin aceea că reactivul molibdenic permite identificarea grupării fosforice, deci, pune în evidență esterii fosforici, precum și acidul fosforic liber, eventual prezent în produsul industrial, iar reactivul Dragendorff permite identificarea grupărilor etoxi, deci pune în evidență esterii fosforici, precum și alcoolii sau fenolii etoxilați nereacționați.

Produsele analizate sînt produse industriale ce conțin esteri fosforici etoxilați și materii prime nereacționate.

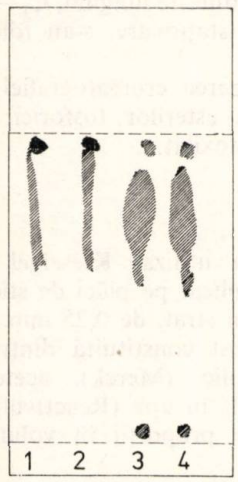


Fig. 1. Cromatograme ale unor produse industriale, tratate cu reactiv Dragendorff:
1, 2 = produsul „7"; *3, 4* = = produsul „5". (conf. tab. 1.).

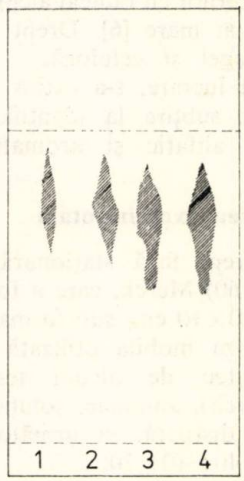


Fig. 2. Cromatograme ale unor materii prime etoxilate, tratate cu reactiv Dragendorff:
1, 2 = acid gras etoxilat, n = = 8; *3, 4* = alchilfenol etoxilat, n = 10

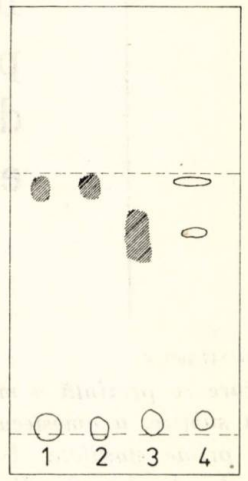


Fig. 3. Cromatograme ale unor produse industriale și amestec de etaloane, tratate cu reactiv molibdenic.
1, 2 = produsul „8"; *3* = produsul „6"; *4* = amestecul „4" (conf. tab. 1.)

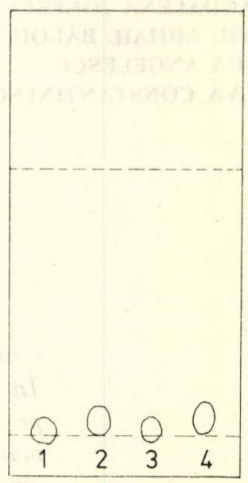


Fig. 4. Cromatograme ale monoesterului etalon și acidului fosforic, evidențiate cu reactiv molibdenic.
1, 3 = acid fosforic; *2, 4* = = monoester etalon.

Încercările privind utilizarea pentru detecție a reactivului Dragendorff au condus la cromatograme, cu o pată bine evidențiată, în apropierea liniei de strat, și cu pete cu trene lungi, în partea superioară a cromatogramei (fig. 1). S-a presupus că trenele se datorează alcoolilor și fenolilor etoxilați, materii prime nereacționate, presupunere care s-a confirmat prin efectuarea unor cromatograme, în care au fost analizate doar aceștia (fig. 2). Pe această bază, s-a considerat că reactivul molibdenic este mai indicat pentru detecția esterilor mono-, di- și trifosforici etoxilați și neetoxilați. Utilizînd acest reactiv, s-au obținut pete clare (fig. 3).

Deoarece nu s-a dispus de esteri fosforici etoxilați, etalon, s-au luat, ca termen de comparare, determinările efectuate pe o serie de esteri fosforici neetoxilați, produse etalon, pentru care atribuirile de R_f calculat, corespund cu datele de literatură [2].

După cum se poate vedea din figura 3, atribuirea prezenței mono-, di- și triesterilor fosforici etoxilați se poate face prin similitudine cu amestecul etalon 4 (tabelul 1).

Pe cromatogramele produselor industriale, mai apare o pată, de culoare galbenă, chiar pe linia de strat. S-a presupus că aceasta este datorată acidului fosforic liber, care este reținut puternic pe faza staționară folosită. Pentru atribuirea corectă a petelor, care nu migrează, sau care migrează foarte puțin, s-au efectuat cromatograme ale unor soluții de acid fosforic și acid mono- (2-etilhexil) fosforic, care sînt prezentate în figura 4. S-a constatat că monoesterul se comportă diferit, în sensul că este puțin deplasat, față de strat. Dar un amestec de acid liber și monoester nu poate fi separat, cele două pete suprapunîndu-se. Întrucît, însă, alcoolii și fenolii etoxilați liberi au R_f-uri mari, monoesterii etoxilați pot fi puși în evidență cu reactiv Dragendorff, cu care acidul fos-

Tabelul 1

VALORILE R_f ALE ETALOANELOR ŞI PRODUSELOR ANALIZATE, UTILIZÎND REACTIV MOLIBDENIC

Nr. crt.	Produsul	R_f monoester	R_f diester	R_f triester
	Etaloane			
1	Acid mono-(2-etilhexil)fosforic	0,04±0,001	—	—
2	Acid di-(2-etilhexil)fosforic	—	0,68±0,004	—
3	Tri-(2-etilhexil)alchilfosfat	—	—	0,96±0,013
4	Amestec 1:1:1 din „1"+„2"+„3"	0,06±0,004	0,71±0,03	0,97±0,007
	Produse industriale de tip esteri fosforici de la:			
5	Alchilfenol etoxilat $n = 10$	0,03±0,001 *(a)*	0,71±0,03	0,94±0,09
6	Alchilfenol etoxilat $n = 15$	0,026±0,008 *(b)*	0,67±0,02	—
7	Acid gras etoxilat $n = 8$	—	—	0,96±0,02
8	Alcooli graşi fracţiune C_{12-16} etoxilat $n = 4$	0,02±0,007 *(a)*	—	0,95±0,014
9	Acid fosforic	0,01±0,003 *(a,c)*		

(a) = pata nu apare la placa tratată cu reactiv Dragendorff; *(b)* = pata apare şi la placa tratată cu reactiv Dragendorff; *(c)* = R_f—ul se referă la acid fosforic şi nu la monoester.

foric liber nu reacţionează, deci este posibilă diferenţierea lor.

În tabelul 1, se prezintă R_f-urile calculate, ca medii ale cel puţin opt determinări, atît pentru etaloane, cît şi pentru esterii, din produsele industriale. Se poate remarca concordanţa bună între valorile R_f, ale produselor etoxilate şi a celor neetoxilate, care susţine presupunerea că valoarea R_f depinde de numărul de grupări — OH esterificate, în condiţiile experimentale utilizate.

Ca urmare, s-a stabilit că analiza produselor industriale, conţinînd esteri fosforici cu lanţuri etoxilate, trebuie condusă în modul următor: proba de analizat se separă, pe două plăci cromatografice diferite, care se developează, una cu reactiv molibdenic, iar cea de-a doua cu reactiv Dragendorff, procedînd în modul descris la partea experimentală. Prezenţa unei pete, cu R_f-ul cuprins între 0,95—0,98, pe placa developată cu reactiv molibdenic, evidenţiază existenţa triesterilor; prezenţa, pe aceeaşi placă, a unei pete, cu R_f-ul cuprins între 0,67 şi 0,71, evidenţiază prezenţa diesterilor, iar o pată, aflată în apropierea liniei de strat, poate fi atribuită fie monoesterului, fie acidului fosforic liber. Opţiunea între aceste atribuiri se face prin analiza celei de-a doua plăci, developate cu reactiv Dragendorff. Prezenţa unei pete portocalii, cu R_f-ul cuprins între 0,02—0,06, confirmă existenţa monoesterului etoxilat, iar absenţa sa semnifică prezenţa acidului fosforic liber (evident, dacă pata a apărut pe placa tratată cu reactiv molibdenic). Placa tratată cu reactiv Dragendorff mai poate da indicaţii despre prezenţa compuşilor etoxilaţi nereacţionaţi, după prezenţa şi intensitatea trenelor, ce apar în partea superioară a cromatogramei.

Pe baza acestui mod de interpretare, s-a putut stabili, că produsele industriale „5" şi „8" din tabelul 1, conţin acid fosforic şi triester, iar „5" mai conţine diester, că produsul „6" este un amestec de mono- şi diester şi că „7" conţine doar triester. Aceste date au fost confirmate, ulterior, prin titrare potenţiometrică, combinată cu dozări de fosfor total [8—10].

În concluzie, metoda cromatografiei pe strat subţire, menţionată în literatură, pentru identificarea esterilor fosforici neetoxilaţi, poate fi extinsă la analiza esterilor fosforici etoxilaţii; di- şi triesterii se pun în evidenţă cu reactiv molibdenic, iar monoesterul, cu reactiv Dragendorff, prezenţa acidului fosforic liber rezultînd din comportarea celor două cromatograme. Studiul a mai evidenţiat faptul că valorile R_f depind, atît în cazul esterilor fosforici neetoxilaţi, cît şi a celor etoxilaţi, de gradul de esterificare al acidului fosforic.

Bibliografie

1. LAMOTTE, A., PORTHAULT, M. şi MERLIN J., Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, p. 919.
2. LAMOTTE A. şi MERLIN, J., J. Chromatogr., **38**, 1968, p. 296.
3. LAMOTTE, A. şi AUVRAY J., J. Chromatogr., **56**, 1971, p. 264.
4. DELICASTRO, S. şi RUVEDA M. A., J. Chromatogr., **92**, 1974, p. 207.
5. SFENERSEN, J., J. Chromatogr., **54**, 1971, p. 77.
6. LAMOTTE, A. şi ALAIN F., Chromatog., **88**, 1974, p. 109.
7. STAHL, E., Dünnschicht Chromatographie, Ein Laboratoriums — handbuch, 1967, p. 610.
8. STOGNUŞKO, D. P., Zh. Analit. Himii, **33**, nr. 1, 1978, p. 17.
9. MANOLESCU M., IONESCU M., ANGELESCU, A. CONSTANTINESCU, S. şi BĂLOIU, L. M., Caracterizarea produselor industriale de tip alchilfosfaţi, prin potenţiometrie şi spectroscopie în IR, comunicare ses. şt. Univ. Timişoara, mai 1982.
10. LONGMAN, G. F., The Analysis of Detergents and Detergent Products, 1975, John Wiley — Interscience Publ., p. 452.

Intrat în redacţie: 22.VII.1982

IOAN MUNTEAN
RADU POPESCU
GEORGE KALMUȚCHI
OTILIA POPESCU
NICOLAE MOȘESCU

Caracteristici fizico-chimice ale unor uleiuri minerale

C.Z.: 543.544:665.6

A fost analizat un număr de 12 uleiuri minerale, împreună cu fracțiuni separate cromatografic ale acestora. Pentru acestea, se prezintă date, privind: masa moleculară, densitatea, indicele de refracție, indicele Abbé, dispersia specifică și conținutul de sulf.

Twelve mineral oils were analysed together with their cromatographically separated fractions. Data regarding their molecular mass, density, refraction index, Abbé index, specific dispersion and sulphur content are provided.

Было проанализировано 12 минеральных масел, вместе с их фракциями, выделенными хроматографическим путем. Для всех проб приводятся: молекулярная масса, плотность, показатель преломления, показатель Аббе, удельная дисперсия и содержание серы.

Cunoașterea compoziției chimice a unui ulei mineral este o necesitate, legată nu numai de modul de comportare într-un motor, ci, așa cum arată cercetările din ultimii ani, este absolut necesară și în cazul studiilor de chimizare, ca, de exemplu, în cracările catalitice, hidrocracări etc.

Cu mijloacele analitice actuale, nu se poate vorbi de determinarea individuală a hidrocarburilor și a altor tipuri de compuși, ce formează un ulei mineral. De altfel, pentru un amestec de asemenea complexitate, se poate pune problema oportunității unei astfel de analize. În prezent, orientările analiștilor se îndreaptă în două direcții, și anume, spre analiza structurală de grup și spre analiza structurală de tip. Prin analiza structurală de grup, se determină diferiți atomi și grupe de atomi, ce alcătuiesc o moleculă. Astfel, de exemplu, prin metoda n—d—M, se determină numărul de atomi de carbon în catene alcanice, în cicluri saturate sau în cicluri aromatice; prin spectroscopie în IR, se poate determina conținutul în grupe CH_2 sau CH_3, etc. Prin analiza structurală de tip, se determină tipuri moleculare. Astfel, prin spectrometrie de masă, se poate determina conținutul în hidrocarburi C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} etc, iar prin cromatografia de eluție, se poate determina conținutul în hidrocarburi saturate, aromatice (mono-, di-, triciclice) al unui ulei mineral, etc.

Prin combinarea celor două modalități de analiză și includerea unor date obținute prin analiza elementară, au fost realizate scheme interesante, de analiză structurală combinată a uleiurilor minerale. Dintre lucrările efectuate în acest scop, se menționează cele ale lui Hirsch și Altgeld [1], care au dezvoltat o metodă matematică, ce permite calcularea unui număr mare de parametri structurali, în cazul unor produse petroliere grele, pentru care au utilizat date analitice, obținute prin analiza elementară, în RMN și IR, și determinări de masă moleculară etc.

Oelert [2] dezvoltă o analiză structurală de grup a uleiurilor minerale, bazată pe determinări în IR, RMN și analiză elementară. Posibilitățile de combinare a rezultatelor obținute prin diferite metode sînt multiple.

În lucrare, se analizează un număr de 12 uleiuri lubrifiante minerale, pentru obținerea unor date analitice privind: compoziția (determinată cromatografic), masa moleculară, densitatea și indicele de refracție.

Cele 12 uleiuri analizate sînt următoarele:

1001 — ulei parafinos ușor;
1002 — ulei parafinos mediu, deparafinat;
1003 — ulei parafinos mediu, deparafinat și hidrofinat;
1004 — ulei parafinos greu;
1005 — ulei parafinos greu, deparafinat și hidrofinat;
1101 — ulei naftenic ușor, solventat ușor, hidrofinat;
1102 — ulei naftenic mediu, solventat;
1103 — ulei naftenic greu, solventat;
1201 — ulei aromatic ușor;
1202 — ulei aromatic mediu;
1203 — ulei aromatic mediu;
1204 — ulei aromatic mediu.

Caracteristicile generale ale celor trei tipuri de uleiuri sînt:

Ulei	Aromatice, %	Masa moleculară	IV
1001—1005	16—26	350—470	90
1101—1103	24—29	270—430	60—70
1201—1204	37—38	290—390	20

Chim. IOAN MUNTEAN, dr. chim. RADU POPESCU, dr. chim. GEORGE KALMUȚCHI și chim. OTILIA POPESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectări pentru Rafinării — Ploiești.
Dr. fiz. NICOLAE MOȘESCU, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

COMPOZIȚIILE DETERMINATE CROMATOGRAFIC ALE UNOR ULEIURI MINERALE, PROVENITE DIN ȚIȚEIURI PARAFINOASE, NAFTENICE ȘI NEPARAFINOASE, PRECUM ȘI INDICII DE REFRACȚIE, DENSITĂȚILE, MASELE MOLECULARE ȘI CONȚINUTUL ÎN SULF ALE ACESTOR ULEIURI ȘI FRACȚIUNI

Ulei	g%	n^{20}	d_4^{20}	M	S, g%
1	2	3	4	5	6
1001	100,0	1,4802	0,8677	352	0,11
1001—S	82,9	1,4708	0,8548	360	0,01
—A	16,1	1,5329	0,9511	344	0,68
—Mo	10,0	1,5117	0,9237	350	0,20
—Di	3,9	1,5523	0,9771	340	1,50
—Tr	2,2	1,5632	0,9931	345	1,30
—Po	1,0	—	—	355	0,94
1002	100,0	1,4889	0,8860	407	0,20
—S	75,8	1,4762	0,8655	416	0,01
—A	22,8	1,5378	0,9585	400	0,81
—Mo	11,7	1,5090	0,9229	406	0,21
—Di	6,8	1,5439	0,9793	407	1,30
—Tr	4,3	1,5715	0,9990	410	1,50
—Po	1,4	1,5785	—	430	1,15
1003	100,0	1,4885	0,8843	408	0,15
—S	75,7	1,4758	0,8649	420	0,01
—A	22,6	1,5332	0,9550	395	0,51
—Mo	12,0	1,5097	0,9221	393	0,15
—Di	6,6	1,5476	0,9726	405	0,90
—Tr	4,0	1,5660	0,9994	405	1,20
—Po	1,7	1,5650	—	435	0,70
1004	100,0	1,4938	0,8936	466	0,18
—S	70,4	1,4782	0,8699	466	0,01
—A	27,2	1,5318	0,9508	462	0,64
1004—Mo	12,5	1,5081	0,9222	450	0,18
—Di	8,0	1,5383	0,9679	455	1,00
—Tr	6,7	1,5587	—	487	0,95
—Po	2,4	—	—	516	0,67
1005	100,0	1,4923	0,8907	466	0,13
—S	71,2	1,4785	0,8703	466	0,01
—A	26,5	1,5300	0,9476	462	0,45
—Mo	12,7	1,5102	0,9294	452	0,15
—Di	7,6	1,5408	0,9658	460	0,64
—Tr	6,2	1,5635	0,9959	488	0,74
—Po	2,3	—	—	—	0,36
1101	100,0	1,4922	0,8898	270	0,14
—S	70,6	1,4711	0,8605	274	0,01
—A	28,8	1,5828	1,0111	260	0,46
—Mo	17,6	1,5234	0,9452	273	0,18
—Di	5,9	1,5828	0,9935	260	0,72
—Tr	5,3	1,6130	1,0629	253	1,18
—Po	0,6	—	—	—	1,20
1102	100,0	1,4935	0,8963	400	0,12
—S	72,7	1,4805	0,8842	407	0,02
—A	26,5	1,5320	0,9527	382	0,39
—Mo	16,8	1,5140	0,9311	391	0,15
—Di	5,6	1,5540	0,9789	388	0,65
—Tr	4,1	1,5912	1,0190	381	1,00
—Po	0,8	—	—	330	0,69
1103	100,0	1,4921	0,8938	430	0,13
—S	74,7	1,4808	0,8835	433	0,01
—A	24,4	1,5260	0,9513	420	0,50
—Mo	16,0	1,5131	0,9318	440	0,24
—Di	4,6	1,5497	0,9800	445	0,86
—Tr	3,8	1,5545	1,0200	450	1,20
—Po	0,9	—	—	360	1,02
1201	100,0	1,5140	0,9198	291	0,30
—S	56,2	1,4765	0 8790	320	0 01
—A	38,2	1,5725	0,9961	273	0,66
—Mo	15,8	1,5190	0,9373	297	0,26
—Di	13,2	1,5770	0,9955	267	0,79
—Tr	9,2	1,6151	1,0675	265	1,12
—Po	5,6	1,6320	—	273	0,68

(Tabelul 1 continuare)

1	2	3	4	5	6
1202	100,0	1,5230	0,9377	344	0,31
—S	54,7	1,4853	0,8900	363	0,01
—A	37,0	1,5709	0,9969	303	0,65
—Mo	14,2	1,5209	0,9428	330	0,23
—Di	13,8	1,5697	0,9960	320	0,78
—Tr	9,0	1,6075	1,0100	317	1,20
—Po	8,3	1,6320	—	298	0,75
1203	100,0	1,5225	0,9382	366	0,34
—S	53,3	1,4871	0,8933	380	0,02
—A	37,0	1,5688	0,9951	335	0,63
—Mo	16,0	1,5215	0,9496	352	0,23
—Di	12,2	1,5690	0,9950	340	0,81
—Tr	8,8	1,5910	1,0190	336	1,10
—Po	9,7	1,6185	—	335	0,95
1204	100,0	1,5230	0,9389	387	0,37
—S	53,5	1,4889	0,8953	409	0,01
—A	37,0	1,5737	0,9889	360	0,64
—Mo	15,7	1,5183	0,9394	376	0,22
—Di	11,9	1,5625	0,9886	364	0,80
—Tr	9,4	1,6015	1,0100	360	1,08
—Po	9,5	1,6230	—	344	0,90

Împreună cu aceste 12 uleiuri, au mai fost analizate şi fracţiunile lor, separate prin cromatografie de eluţie, şi anume: fracţiunea saturată (S), fracţiunea de aromatice monociclice (Mo), fracţiunea de aromatice diciclice (Di), fracţiunea de aromatice triciclice (Tr), precum şi un amestec al celor trei fracţiuni aromatice, în proporţiile aflate în ulei (A). De asemenea, se prezintă unele caracteristici fizice şi chimice ale fracţiunilor de aromatice policiclice, amestecate cu răşini (Po). În total, prin metodele arătate, a fost analizat un număr de 72 de uleiuri şi fracţiuni ale acestora.

Partea experimentală

Cele 12 uleiuri minerale au fost supuse separării cromatografice, pe o coloană cu alumină, utilizînd o metodă de eluţie [3]. S-au obţinut, în felul acesta fracţiuni de: saturate (S), aromatice monociclice (Mo), diciclice (Di), triciclice (Tr) şi policiclice (Po). Controlul purităţii acestor fracţiuni s-a făcut prin spectroscopie în UV [4].

Masele moleculare au fost determinate prin metoda ebulioscopică, iar indicii de refracţie, cu ajutorul unui refractometru obişnuit, Abbé. Avînd în vedere, cantităţile mici de fracţiuni separate cromatografic, pentru determinarea densităţilor, s-a folosit o metodă, care necesită cantităţi de 0,1—0,2 g ulei şi permite recuperarea probei. În acest scop, s-a măsurat, cu precizie de 1 μ, lungimea unui fir de ulei, conţinut într-un tub capilar de sticlă, perfect calibrat. Cantitatea de probă s-a cîntărit cu o microbalanţă, cu precizia de $\pm$ 0,01 mg.

În tabelul 1, se prezintă datele referitoare la: compoziţia cromatografică, masa moleculară M, densitatea d^{20}, indicele de refracţie n_D^{20}, precum şi la conţinutul procentual de sulf, determinat pe cale chimică. În locurile rămase libere, determinările nu au putut fi executate, din cauza viscozităţii mari a fracţiunii respective.

Discuţii

Datele cuprinse în tabelul 1 urmează a fi folosite, în primul rînd la efectuarea unor analize structurale de grup, după metodele $n-d-M$ [5] şi $\delta-d$-M [6]. Prin aceste metode, se determină repartiţia atomilor de carbon, în structuri parafinice, naftenice şi aromatice, precum şi numărul de cicluri aromatice şi naftenice pe „molecula medie".

În tabelul 2, se prezintă indicele Abbé, γ, calculat cu ajutorul formulei $n-1/n_F-n_C$.

Tabelul 2

INDICII ABBÉ AI ULEIURILOR MINERALE ANALIZATE ŞI AI FRACŢIUNILOR SEPARATE CROMATOGRAFIC

Ulei	Ulei total	Fracţiuni cromatografice				
		S	A	Mo	Di	Tr
1001	51,7	55,1	35,9	43,5	31,5	28,6
1002	49,8	55,8	36,6	44,8	34,2	26,7
1003	50,1	55,8	35,8	43,0	33,3	26,4
1004	51,0	51,4	36,8	47,9	38,1	24,7
1005	47,8	52,5	36,6	45,4	35,6	30,4
1101	43,3	51,7	25,6	40,2	25,5	21,9
1102	46,8	54,8	38,1	44,8	32,0	23,6
1103	46,8	55,0	37,9	44,3	33,0	22,1
1201	40,3	55,8	28,0	41,5	27,4	21,3
1202	38,0	58,2	29,3	41,5	27,9	21,6
1203	39,7	54,8	26,4	42,0	28,7	20,2
1204	39,7	55,5	25,2	41,5	29,3	20,6

Valorile indicelui Abbé prezintă regularităţi care, de altfel, se cunosc şi au fost utilizate în diferite scopuri analitice. De exemplu, datele cuprinse în tabelul 2 pot fi rezumate astfel:

Fracţiunea S — indice Abbé 51,4—58,2;
Fracţiunea A — indice Abbé 25,2—38,1;
Fracţiunea Mo — indice Abbé 40,2—47,9;

Tabelul 3

DISPERSII SPECIFICE ALE ULEIURILOR MINERALE ANALIZATE ŞI ALE FRACŢIUNILOR SEPARATE DIN ACESTEA, PRIN CROMATOGRAFIA DE ELUŢIE

Ulei	Ulei total	Fracţiuni cromatografice				
		S	A	Mo	Di	Tr
1001	107,1	99,9	155,0	127,6	180,3	199,2
1002	11,3	99,0	153,5	123,6	163,0	214,8
1003	110,6	99,1	156,7	129,2	169,5	215,5
1004	108,9	107,6	152,5	117,5	146,5	—
1005	116,1	105,5	154,4	121,6	158,9	187
1101	127,7	105,6	222,5	137,6	230,3	281,7
1102	117,6	98,8	146,6	123,2	176,8	245,4
1103	117,6	98,9	143,8	124,2	169,9	246,1
1201	138,3	97,1	205,4	133,5	211,7	270,7
1202	146,7	93,6	195,6	133,2	211,5	277,8
1203	140,5	99,4	216,8	130,7	199,4	287,7
1204	140,5	98,3	227,8	132,9	194,0	288,5

Fracţiunea Di — indice Abbé 25,5—34,2;

Fracţiunea Tr — indice Abbé 20,2—28,6, de unde se poate observa, în primul rînd, o diferenţiere pronunţată a fracţiunilor S şi Mo.

În tabelul 3, sînt prezentate valorile dispersiei specifice. Acestea, împreună cu masa moleculară, urmează a fi utilizate în analiza structurală de grup, după Martin şi Sankin [6].

Bibliografie

1. HIRSCH, E. şi ALTGELD, K., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 1 330.
2. OELERT, A. H., Z. Anal. Chem. Bd. 255, Heft 3, 1971, p. 177.
3. STEJARU, D., POPESCU, R., şi MOŞESCU, N., Rev. Chim., **20**, nr. 12, 1969, p. 765.
4. MOŞESCU, N., KALMUŢCHI, G., POPESCU, R. şi STEJARU, D., Scientific Papers of the Prague Inst. of. Chem. Technology, D 33, 1976, p. 99.
5. VAN NESS, K. şi VAN WESTEN, H., Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsev. Publ. Co. Amsterdam, 1, 1951.
6. MARTIN, C. C. şi SANKIN, A., Anal. Chem. 25, 1953, p. 206.

Intrat în redacţie: 25.III.1982

recenzii

V.A. MIRKIN şi M. A.ILYUŞCENCO. Potenţiometriceskie datciki kak polielektrodî. **Senzorii potenţiometrici ca polielectrozi.** Ed. Nauca a R.S.S. Kazahe, Alma-Ata, 1983, 134 p.

Într-un volum redus, dar cu un text compact şi bine documentat (250 citate bibliografice), autorii analizează, istoric şi logic, modelele şi conceptele folosite în domeniul electrozilor ion-selectivi şi căile de mărire a preciziei şi a specificităţii ionometriei potenţiometrice.

Capitolul introductiv se remarcă prin detalierea unor definiţii, adecvate pentru noţiunile de bază: electrodul este înţeles ca un ansamblu de faze conductoare de electricitate (putînd conţine, atît conductori ionici, cît şi electronici) conectate în serie şi/sau în paralel, prima fază din serie constînd din platin metalic compact, iar ultima fază (ultimele faze, în cazul conectării lor paralele) fiind în contact electric cu un conductor ionic (denumit „soluţie", dar putînd fi, de asemenea, o topitură) prin aşa-numita „suprafaţă a electrodului". Electrodul şi „soluţia" constituie, împreună, semielementul celulei electrochimice. Electrodul se subîmparte în „elementul sensibil" (faza sau fazele în contact cu suprafaţa electrodului) şi în „colectorul de curent" (restul fazelor electrodului). Dacă elementul sensibil este eterogen, în el se pot distinge: substanţa activă (participînd direct la procesul de electrod), matricea (participînd numai la transmiterea curentului) şi liantul (contribuind numai la rezistenţa mecanică). „Senzorul potenţiometric" este definit ca un electrod aflat în condiţii de curent nul, în stare, fie de echilibru, fie staţionară, de neechilibru. Reacţia electrochimică este definită ca trecerea unui singur fel de particule, dintr-o fază în alta, electrozii putînd fi monoelectrozi sau polielectrozi, după cum pe suprafaţa lor are loc o singură reacţie electrochimică sau mai multe reacţii conjugate (paralele). Reacţia de electrod este (în cazul monoelectrodului) suma reacţiilor electrochimice de la diversele interfeţe înseriate, în timp ce, la poli electrozi, nu se poate vorbi de reacţie electrochimică, ci doar de un „proces electrochimic" complex.

Capitolul 1 este consacrat istoriei dezvoltării reprezentărilor teoretice despre senzorii potenţiometrici. În etapa actuală, există patru teorii, complementare şi valabile pentru cazuri particulare: teoria ionitică a electrodului de sticlă (modificarea teoriei echilibrului Donnan), teoria electrodului de sticlă ca membrană (care ţine cont de potenţialele de difuzie, spre deosebire de prima teorie), teoria electrozilor ion-selectivi solizi ca membrane (modelul modificat al electrodului-membrană) şi teoria potenţialelor staţionare.

În capitolul 2, se expun modelele de membrană ale senzorilor potentiometrici, insistîndu-se asupra meritelor lor — redarea corectă a frînărilor difuzionale ce însoţesc schimbul de ioni care are loc pe suprafeţele de separare a fazelor — cît şi asupra lipsurilor — ca imposibilitate a explicării existenţei treptelor pe unele curbe $E = f(pH)$ — datorate bazei strict termodinamice a acestor modele.

În cazul senzorilor potenţiometrici solizi (SPS), funcţia de electrod nu poate fi evaluată pe baza modelelor de membrană, care prevăd, pentru asemenea senzori, în dezacord cu realitatea, o selectivitate mult mai mare decît a electrozilor de sticlă (sau cu membrană lichidă) şi un efect redus al impurităţilor. În capitolul 3, se analizează diferitele teorii şi modele ale SPS, care se bazează, fie pe conceptul potenţialelor electrochimice, fie pe modele difuzionale, fie pe delimitarea etapei celei mai lente, din procesul electrochimic. Nici unul dintre modelele prezentate nu este general valabil.

Capitolul 4, final, realizează o sinteză originală a diferitelor concepţii, asupra senzorilor ion-selectivi, prin tratarea explicită a proceselor electrochimice, ca o grupă de reacţii, paralele şi succesive, în fazele polielectrozilor şi la suprafaţa lor de separare, cu luarea în considerare, nu numai a caracteristicilor termodinamice, ci şi a cineticii proceselor chimice, electrochimice, de transfer şi de difuzie. Prezentarea modelului general este urmată de extinderea modelului, de la condiţiile de echilibru, la condiţii staţionare, şi de particularizarea sa, la cazurile, importante în practică, ale reacţiilor de transfer de sarcină, ale reacţiilor de dizolvare şi ale reacţiilor de schimb ionic. În concluzie, se discută implicaţiile analitice ale modelului elaborat, privind alegerea senzorilor electrochimici, optimali din punct de vedere al sensibilităţii, al specificităţii şi al invariabilităţii, în timp, a performanţelor.

F. E. DANEŞ

VIRGIL PAMFIL

Formule noi pentru factorii flanşelor

C. Z.:66.026:681.3

Lucrarea prezintă noi formule de calcul al factorilor flanşelor, care, spre deosebire de cele disponibile, pînă în prezent, necesită o memorie de programare pe calculator şi un timp de rezolvare, incomparabil reduse, fără a se diminua precizia rezultatelor.

The paper presents new formulas for flange factors which compared to those available so far, claim a programming memory and a computation time drastically reduced, while the accuracy is unchanged.

В работе изложены новые формулы расчета факторов флянцев которые, в отличии от имеющихся до настоящего времени формул требуют несравненно меньших памяти программирования и времени расчета, без уменьшения точности результатов.

În metodologia de calcul al flanşelor, factorii flanşelor intervin ca parametri decizionali care conduc la soluţii multiple. Soluţia optimă care satisface funcţia obiectiv (de exemplu: greutate minimă) trebuie selectată din infinitatea de soluţii posibile generate de modificarea factorilor flanşelor într-un proces de calcul iterativ.

Factorii flanşelor sînt funcţii de forma $y = f(x_1; x_2)$, ale căror valori sînt redate grafic în lucrarea [1]. Reprezentarea grafică a unor astfel de funcţii are dezavantajul că rezolvarea lor nu poate fi implementată pe calculator.

Algoritmizarea optimizării flanşelor face, deci, necesară modelarea matematică a diagramelor pentru factorii flanşelor, astfel încît valorile acestora să poată fi calculate automat. În întîmpinarea acestui deziderat în lucrarea [2] este publicat şi un model matematic al diagramelor respective. De fapt, utilizarea lui fiind justificată numai ca subrutină în cadrul unui algoritm general de calcul şi optimizare a flanşelor, este de dorit ca rezolvarea acestei subrutine să fie posibilă cu durată minimă şi cu minimum de memorie operativă. În realitate, programarea subrutinei pentru calculul factorilor flanşei necesită peste 30 K şi reprezintă peste 90% din volumul de calcule şi de timp reclamat de algoritmul însuşi. Datorită acestui fapt, modelul matematic prezentat în lucrarea [2] îşi pierde din utilitate, fiind, uneori, de preferat memorarea factorilor flanşelor sub formă tabelară şi interpolarea lor între două valori învecinate, după caz.

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

Tabelul 1

FORMULE PENTRU CALCULUL FACTORILOR F, V şi f.

$$F = (F_1 + F_2 x_1^2)/(x_1^2 + F_3 x_1^4) \quad (1).$$

$$V = (V_1 + V_2 x_1^2)/(x_1^2 + V_3 x_1^4) \quad (2).$$

$$f = (x_1/f_1)^{f_2} \quad (3).$$

$$F_1 = \exp^{(F_{11}x_2 + F_{12})/(x_2^{2.5} + F_{13}x_2^{1.5})} \quad (4).$$

$$F_2 = (F_{21} + F_{22}x_2^2)/(1 + F_{23}x_2^2) \quad (5).$$

$$F_3 = (F_{31}x_2 + F_{32}x_2^3)/(1 + F_{33}x_2^2) \quad (6).$$

$$V_1 = (V_{11}x_2 + V_{12}x_2^2)/(1 + V_{13}x_2) \quad (7).$$

$$V_2 = (x_2 + V_{23})/(V_{21}x_2 + V_{22}) \quad (8).$$

$$V_3 = V_{31}x_2^{0.5} + V_{32}x_2^{1.5} + V_{33}x_2^{2.5} \quad (9).$$

$$f_1 = f_{11}x_2^2 + f_{12}x_2 + f_{13} \quad (10).$$

$$f_2 = (f_{21} + f_{22}x_2^2)/(1 + f_{23}x_2^2) \quad (11).$$

Tabelul 1 (continuare)

unde: $x_1 = g_1/g_0$; $x_2 = h = h_0$ și

F_{11}=-2.307573716 F_{21}= 0.9052832894 F_{31}=-0.0057430657

F_{12}= 0.0388141471 F_{22}= 0.6475520492 F_{32}= 0.0131120198

F_{13}= 0.8601393934 F_{23}= 1.328818272 F_{33}= 3.783785776

V_{11}= 1.953801785 V_{21}=-8.249559481 V_{31}= 0.0030138843

V_{12}=-0.3104302772 V_{22}=-2.204675034 V_{32}= 0.0557042347

V_{13}= 2.221273567 V_{23}=-1.343363772 V_{33}=-0.0485634846

f_{11}= 1.502514719 f_{21}= 1.985506107

f_{12}= 0.878469955 f_{22}= 0.0848586468

f_{13}= 1.001136605 f_{23}=-0.1987203847

Tabelul 2

PROGRAMUL DE CALCUL

		032	1	064	*LBLB	096	X	128	RCLE			PREG	
001	*LBLA	033	+	065	RCL9	097	RCLE	129	RCL9				
002	RCL0	034	÷	066	RCLE	098	1	130	X	-2.307573716	0		
003	RCLE	035	RCLI	067	X	099	.	131	+	0.038814147	1		
004	X	036	X²	068	P≠S	100	5	132	RCLA	0.860139393	2		
005	RCL1	037	X	069	RCLE	101	Yˣ	133	+	0.905283289	3		
006	+	038	+	070	X²	102	RCL6	134	÷	0.647552049	4		
007	RCLE	039	RCLE	071	RCL0	103	X	135	RCLE	1.328818272	5		
008	1	040	3	072	X	104	+	136	X²	-0.005743065	6		
009	.	041	Yˣ	073	+	105	RCLE	137	RCL0	0.013112020	7		
010	5	042	RCL7	074	RCLE	106	2	138	X	3.783785776	8		
011	Yˣ	043	X	075	RCL1	107	.	139	RCLB	1.953801785	9		
012	RCL2	044	RCLE	076	X	108	5	140	+	1.001136605	A		
013	X	045	RCL6	077	1	109	Yˣ	141	RCLE	1.985506107	B		
014	RCLE	046	X	078	+	110	RCL7	142	X²	0.084858647	C		
015	2	047	+	079	÷	111	X	143	RCL0	-0.198720385	D		
016	.	048	RCLE	080	RCLE	112	+	144	X	0.000000000	E		
017	5	049	X²	081	RCL4	113	RCLI	145	1	0.000000000	I		
018	Yˣ	050	RCL8	082	+	114	4	146	+				
019	+	051	X	083	RCLE	115	Yˣ	147	÷			P≠S	
020	÷	052	1	084	RCL2	116	X	148	Yˣ			PREG	
021	eˣ	053	+	085	X	117	RCLI	149	RTN				
022	RCLE	054	÷	086	RCL3	118	X²	150	*LBLD	-0.310430277	0		
023	X²	055	RCLI	087	+	119	+	151	SPC	2.221273567	1		
024	RCL4	056	4	088	÷	120	÷	152	GSBA	-8.249559491	2		
025	X	057	Yˣ	089	RCLI	121	RTN	153	PRTX	-2.204675034	3		
026	RCL3	058	X	090	X²	122	*LBLC	154	GSBB	-1.343363772	4		
027	+	059	RCLI	091	X	123	RCLI	155	PRTX	0.003013884	5		
028	RCLE	060	X²	092	+	124	RCLE	156	GSBC	0.055704235	6		
029	X²	061	+	093	RCLE	125	X²	157	PRTX	-0.048563485	7		
030	RCL5	062	÷	094	√X	126	RCL8	158	P≠S	1.502514719	8		
031	X	063	RTN	095	RCL5	127	X	159	R/S	0.878469955	9		

Tabelul 3

VÀLORILE FÀCTORILOR F, V ŞI f.

h/h_0 \ g_1/g_0	1.0	1,5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
	0.9021F	0.9017	0.9022	0.9031	0.9044	0.9059	0.9078	0.9099	0.9122
	0.5563V	0.4776	0.4452	0.4287	0.4192	0.4134	0.4097	0.4078	0.4076
0.1	0.8213f	1.8405	3.2630	5.0874	7.3139	9.9398	12.9645	16.3885	20.2123
	0.8966	0.8812	0.8907	0.8911	0.8928	0.8951	0.8979	0.9013	0.9052
	0.5556	0.4080	0.3544	0.3274	0.3105	0.2991	0.2909	0.2787	0.2702
0.2	0.6525	1.4720	2.6205	4.0969	5.9078	8.0469	10.5171	13.3162	16.4506
	0.8940	0.8771	0.8723	0.8714	0.8723	0.8742	0.8778	0.8804	0.8845
	0.5533	0.3649	0.2967	0.2627	0.2419	0.2269	0.2150	0.2047	0.1953
0.3	0.5052	1.1505	2.0625	3.2441	4.6967	6.4216	8.4207	10.6944	13.2446
	0.8952	0.8615	0.8507	0.8468	0.8459	0.8465	0.8482	0.8507	0.8539
	0.5528	0.3353	0.2569	0.2183	0.1950	0.1787	0.1661	0.1556	0.1463
0.4	0.3824	0.8833	1.5998	2.5361	3.6953	5.0801	6.6929	8.5355	10.6098
	0.9000	0.8460	0.8278	0.8200	0.8166	0.8154	0.8155	0.8164	0.8179
	0.5520	0.3133	0.2277	0.1860	0.1614	0.1446	0.1319	0.1217	0.1129
0.5	0.2837	0.6679	1.2260	1.9640	2.8863	3.9965	5.2987	6.7949	8.4880
	0.9079	0.8317	0.8053	0.7937	0.7871	0.7839	0.7819	0.7809	0.7806
	0.5504	0.2902	0.2055	0.1618	0.1364	0.1195	0.1071	0.0974	0.0893
0.6	0.2062	0.4974	0.9289	1.5080	2.2404	3.1310	4.1842	5.4036	6.7927
	0.9184	0.8193	0.7845	0.7682	0.7591	0.7535	0.7496	0.7467	0.7445
	0.5481	0.2624	0.1881	0.1431	0.1174	0.1007	0.0887	0.0796	0.0722
0.7	0.1465	0.3641	0.6946	1.1466	1.7267	2.4410	3.2946	4.2922	5.4380
	0.9310	0.8091	0.7659	0.7453	0.7334	0.7255	0.7197	0.7150	0.7109
	0.5450	0.2411	0.1742	0.1285	0.1027	0.0862	0.0748	0.0662	0.0594
0.8	0.1011	0.2609	0.5110	0.8609	1.3182	1.8899	2.5821	3.4003	4.3496
	0.9453	0.8012	0.7498	0.7249	0.7103	0.7004	0.6927	0.6863	0.6805
	0.5414	0.2216	0.1631	0.1169	0.0911	0.0750	0.0640	0.0560	0.0498
0.9	0.0674	0.1819	0.3679	0.6354	0.9929	1.4481	2.0081	2.6793	3.4677
	0.9606	0.7953	0.7361	0.7072	0.6900	0.6781	0.6688	0.6608	0.6534
	0.5375	0.2038	0.1541	0.1076	0.0820	0.0662	0.0557	0.0481	0.0425
1.0	0.0429	0.1224	0.2573	0.4580	0.7336	1.0926	1.5427	2.0915	2.7459
	1.0015	0.7878	0.7109	0.6729	0.6499	0.6336	0.6205	0.6091	0.5985
	0.5276	0.2397	0.1390	0.0925	0.0672	0.0521	0.0423	0.0357	0.0310
1.25	0.0102	0.0355	0.0859	0.1705	0.2985	0.4792	0.7223	1.0371	1.4335

Eliminarea acestui dezavantaj major este posibilă prin utilizarea noului model matematic redat în tabelul 1, unde notaţiile principale sînt cele din lucrarea [2]. Echivalarea notaţiilor faţă de cele adoptate în [1] nu ridică probleme. În tabelul 2 este prezentat programul de calcul al factorilor flanşelor scris pentru calculatorul Hewlett-Packard HP-67/97. Programarea modelului matematic pe orice alt calculator necesită o memorie operativă echivalentă, respectiv mai mică de 0,2 K. În registrele de date E şi I se introduc valorile x_1 şi, respectiv, x_2, după care se apasă tasta D pentru a obţine rezultatele în 2—3 s. Factorii F, V şi f sînt tipăriţi sau afişaţi succesiv, aşa cum se arată în tabelul 3. Din analiza acestui tabel se constată că precizia noului model matematic este pe deplin satisfăcătoare, deoarece abaterea faţă de valorile citite pe diagramă sau calculate cu modelul de referinţă din lucrarea [2], este sub 1%, în timp ce volumul de calcule, memoria necesară şi durata sînt drastic reduse.

Bibliografie

1. * * * Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice sub presiune. C_1 — 1978, Colecţia ISCIR, 1979.
2. * * * Winter 1980 Addenda of Appendix 2, Section VIII — Division I, ASME Boiler and Pressure Vessel Code.
3. PAMFIL, V., DELI, M. şi PAMFIL, V. jr., Rev. Chimie **34**, nr. 6 1983, p. 511.

Intrat în redacţie: 14.VII.1983

MIHAI STRĂJESCU
SEVER JELERIU
MARIA VOLOŞNIC
FLORIN MĂRGINEANU
MIHAIL VICOL

Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. II

Prin fixarea azotului se înţelege procesul de rupere completă sau parţială a legăturii N≡N urmat de formarea unor legături noi ale atomilor de azot cu atomii altor elemente. Problema fixării reductive a azotului are două aspecte: unul constă din încercările de a obţine catalizatori îmbunătăţiţi pentru procesele de tip Haber şi altul din a găsi noi reacţii ale azotului molecular ca bază pentru un nou proces de obţinere a compuşilor acestuia cu hidrogenul, îndeosebi a amoniacului.

I. Fixarea azotului prin cataliză eterogenă

Procesul Haber care utilizează catalizatori eterogeni pe bază de fier redus, la temperaturi şi presiuni mari, este singurul viabil la scară industrială, în prezent, şi include următoarea reacţie chimică de bază:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H = -11{,}0 \text{ kcal (la } 20^\circ C)$$

La echilibru, randamentul în NH_3 este de 98,5%, la 27°C şi presiune atmosferică, dar scade la 8,7% la 327°C şi la numai 0,21%, la 627°C.

Pentru temperaturi mici nu există un catalizator suficient de activ care să asigure o viteză de reacţie satisfăcătoare. Un catalizator eficient va permite lucrul la presiuni şi temperaturi mai joase.

II. Reacţii noi pentru fixarea azotului

Cercetările privind noi reacţii ale azotului molecular se bazează, în general, pe cunoaşterea aproximativă a chimiei proceselor biologice de fixare a azotului în natură de către unele bacterii. În ultimii cincisprezece ani a fost descoperită o varietate de reacţii chimice ale azotului molecular la temperaturi şi presiuni obişnuite sau moderate. Toate implică reacţia combinaţiilor metalelor tranziţionale cu azot molecular în condiţii reducătoare. Cele mai importante sînt realizate de combinaţiile unor metale tranziţionale, în special ale titanului, zirconiului, vanadiului, molibdenului şi tungstenului, în prezenţa unor agenţi de reducere foarte puternici, ca: sodiul metalic sau amalgamele sale cu magneziul, vanadiul (II), borohidrura de sodiu, reactivii Grignard şi alţii similari.

În consecinţă, reacţiile noi pentru fixarea azotului se pot grupa în reacţii de nitrare cu azot molecular sau de fixare a azotului în medii aprotice şi în reacţii de fixare a azotului în medii protice. O mare importanţă pentru clarificarea mecanismelor reacţiilor de reducere biologică şi chimică a azotului prezintă studiul complecşilor cu dinitrogen, stabili, ca intermediari în fixarea azotului.

Reacţiile de fixare a azotului în medii aprotice au fost cercetate independent de reacţiile nitrogenazei. Cei care le-au descoperit [1, 2] lucrau în domeniul carbenelor şi urmăreau să prepare analogi cu titan, supunînd compuşii titanului unei reduceri puternice în atmosferă inertă de azot. Ei au obţinut produse care prin hidroliză au dat amoniac.

Dr. ing. MIHAI STRĂJESCU, ing. SEVER JELERIU, chim. MARIA VOLOŞNIC şi dr. chim. FLORIN MĂRGINEANU, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.
Dr. ing. MIHAIL VICOL, Combinatul de Îngrăşăminte Chimice — Piatra-Neamţ

Încercările de fixare reductivă a azotului pînă la amoniac în soluţii apoase au fost numeroase, dar puţine au avut rezultate certe. Acestea reprezintă una dintre cele mai controversate arii de cercetare în domeniul reducerii azotului prin reacţii noi. Se poate afirma, însă, cu certitudine că azotul molecular poate fi redus prin reacţii adecvate în soluţii apoase sau metanolice.

Deosebit de importantă a fost descoperirea în 1965, a faptului că dinitrogenul poate funcţiona ca ligand în compuşii coordinativi ai unor metale tranziţionale. Primul complex cu dinitrogen, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$ a fost preparat indirect din hidrazină [3]. După puţin timp s-a descoperit că dinitrogenul însuşi se poate combina direct şi rapid cu săruri de metale tranziţionale, într-o vecinătate de liganzi adecvată, în condiţii reducătoare puternice, chiar la temperaturi de −80°C [4, 5]. Ulterior s-a găsit [6] că dinitrogenul se poate lega într-un complex de metal tranziţional, în soluţii apoase, la temperatură şi presiune obişnuită, conform reacţiei:

$$2[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} \xrightarrow[(H_2O),20^\circ C]{N_2,\ 1\ atm.} \rightarrow [(NH_3)_5Ru-N\equiv N-Ru(NH_3)_5]^{4+}$$

La presiuni mai mari, dinitrogenul se leagă într-un complex al ruteniului, ca ligand terminal:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)^{2+} \xrightarrow[(H_2O),\ 20^\circ C]{N_2,\ 100\ atm.} [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$$

O reacţie similară cu cele prezentate are loc pe centrul cu molibden în enzime, în prima etapă a reducerii biologice a azotului molecular la amoniac.

III. Prepararea, structura şi reactivitatea complecşilor cu dinitrogen

Complecşi bine definiţi cu dinitrogen au fost preparaţi prin tehnici convenţionale, cu multe metale tranziţionale. În seriile tranziţionale prezentate în continuare, elementele care nu formează complecşi stabili cu azotul sînt subliniate cu o linie [6]:

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mb	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Există totuşi aducţi de tipul M−N≡N−Re (M = V, Ta) care implică complecşi ai Re cu dinitrogenul sau complecşi obţinuţi prin izolaie la temperaturi joase (M = V, Pd, Pt, Cu). Numărul complecşilor cu dinitrogen, este, totuşi, mai mic comparativ cu numărul mare de specii carbonil.

Mulţi dintre complecşii cu dinitrogen au atomii de metal în stări de oxidare joase, iar co-liganzii sînt, în general, buni donori de electroni (de exemplu, fosfine terţiare, amoniac, hidruri şi halogenuri). Co-ligandul dioxigen are, se pare, un rol important în reducerea N^2 la NH_3 sau N_2H_4, datorită, probabil, capacităţii sale de a fi, îndeosebi, donor π către metalele tranziţionale mai uşoare, în stări de oxidare superioare, dar exemple de complecşi cu dinitrogen cu un astfel de co-ligand sînt puţine.

Tabelul 1

CÎȚIVA COMPLECȘI CU DINITROGEN PREPARAȚI PRIN REDUCEREA METALELOR ÎN AZOT

Combinația inițială	Reducător	Alți reactanți	Complexul cu N_2	Bibliografie
$[(C_{p_2}TiCl)_2]^{a)}$	$RMgX^{b)}$	—	$[\{C_{p_2}Ti\}_2N_2]^{e)}$	[23, 24, 25]
	$RMgX^{c)}$	—	$[\{C_{p_2}TiR\}_2N_2]^{f)}$	[26, 27, 28]
	$RMgX^{d)}$	—	$[C_{p_2}Ti\}_2N_2MgCl]^{g)}$	[23]
$[C_{p_2}ZrCl(R)]^{h)}$	Na-Hg	—	$[C_{p_2}Zr(N_2)R]^{i)}$	[29]
$[\eta^5(C_5Me_5)_2ZrCl_2]$	Na-Hg	—	$[\{(\eta^5—C_5Me_5)_2Zr(N_2)\}_2N_2)]$	[30]
$[C_{p_2}NbCl_2]$	$Bu^{n)}Li$	—	$[\{C_{p_2}NbBu^n)_2(O_2)(N_2)\}]^{j)}$	[31]
$[CrCl_2]$	Mg	dppe	$[\{Cr(dppe)_2\}_2N_2]$	[32]
$[MoCl_3(THF)_3]^{k)}$	$Mg^{k')}$	$LL^{k'')}$	$[Mo(N_2)_2LL)_2]$	[33, 34]
$[Mo(acac)_3]$	$AlR_3^{l)}$	$LL^{m)}$	$[Mo(N_2)_2LL)_2]^{n)}$	[35, 36]
$[WCl_4(PPh_3)_2]$	Na-Hg	dppe	trans-$[W(N_2)_2(dppe)_2]$	[37]
$[FeCl_3]$	Mg	THF	$[\{(THF)_{1,5}MgCl_3Fe\}_2N_2]$	[38]
$[Ru_5(NH_3)_5Cl]^{2+}$	Zn-Hg	—	$[(Ru(NH_3)_5N_2]^{2+0)}$	[39, 40]
$[Os_5(O)_2(L)]^{p)}$	$AlHBu_2^I$	—	$[Os(N_2)THF)(L)]$	[41]
$[CoCl_2]$	Mg	PMe_3 + THF	$[Mg\{(N_2)Co(PMe_3)_3\}_2(THF)_4]$	[42]
$[CoCl(PR_3)_3]^{r)}$	Na	—	$[\{Co(PR_3)_3\}_2(N_2)]^{1)}$	[43]
$[CoX_2PR_3)_2]^{s)}$	BH_4^-	$PR_3^{t)}$	$[CoH(N_2)(PR_3)_3]^{t)}$	[44]
$[Co(acac)_3]$	$AlR_3^{u)}$	PPh_3	$[CoH(N_2)(PPh_3)_3]^{v)}$	[45, 46]
$[RhCl_3.3H_2O]$	Na-Hg	$PBu_2^{z)}Ph$	trans-$[RhH(N_2)(PBu_2^{z)}Ph)_2]$	[47]
$[Ni(acac)_2]$	$AlMe_3$	PCy_3	$[\{(PCy_3)_2Ni\}_2N_2]^{x)}$	[48]

a) Format prin reducerea $[C_{p_2}TiCl_2]$; *b*) R = Me, X = = Cl, I; pot fi utilizați și alți agenți reducători ca, de exemplu, Na, Na—Hg, Li—Hg; *c*) R = Pr^I, Et, $(CH_3)_3CCH_2$, Ph; *d*) R = Pr^I; *e*) via $\{C_{p_2}Ti\}_n$ (n = 1, 2); *f*) via $[C_{p_2}$ TiR]; gruparea R se pare că se leagă la Ti; *g*) via $[\{C_{P_2}Ti—R\}_2N_2]$; *h*) R = $(Me_3Si)_2CH$; *i*) trece în $[C_{P_2}ZrRN_2]$ în vacuum sau prin recristalizare în toluen; *j*) preparat în argon; *k*) metoda de preparare cea mai obișnuită; se poate pleca și de la $[MoCl_4(LL)]$; *k'*) Mg sau Na—Hg; *k''*) LL = dppe, dppey, dppae, dpae, diars, $(PMePh)_2$, $(PMePh_2)_2$, $(PEt_2Ph)_2$; 1) R = = Bu, Et; *m*) LL = dppe, dppp, dppm; *n*) trans; *o*) aer ca sursă de N_2; reacția decurge prin $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$; *p*) L = oep, ttp; *r*) R_3 = Ph_3, Et_2Ph (specia de plecare este $[CoCl_2(PEt_2—Ph)_2]$, dar reacția decurge prin $[CoCl(PEt_2Ph)_3]$, în prezența acestei fosfine; *s*) obținut din Co : Na = 1 :1; *ș*) X = Cl, Br, I; R_3 = Ph_3, $EtPh_2$, Et_2Ph; *t*) idem *ș*; *ț*) preparat reversibil din $[CoH_3(PR_3)_3]$; *u*) R = Bu^I, Et; $AlEt_2(OEt)$ *v*) cu formare intermediară de $[CoR(PPh_3)_3]$; *z*) idem *ș*; *x*) poate fi preparat și din $[NiX_2(PCy_3)_2]$ (unde X = Cl, Br) + + Na sau printr-o reacție de deplasare a PCy_3 sau olefinei.

A fost dezvoltată o varietate de căi de preparare a complecșilor cu dinitrogen, în soluții apoase sau din azot atmosferic. Specii precum carbonilul, izonitrilii, dioxigenul, hidrogenul, apa și amoniacul pot ocupa pozițiile de fixare ale dinitrogenului; se cunosc, de asemenea, dizlocuiri între acești liganzi. Toate acestea sînt foarte importante pentru înțelegerea fixării biologice a dinitrogenului.

Cu ajutorul razelor X au fost stabilite diverse moduri de legare pentru N_2. Deși din multe reacții ale complecșilor cu dinitrogen rezultă N_2 care se pierde, a fost observată și activarea dinitrogenului prin coordinare, într-un număr de cazuri, rezultînd formarea legăturilor N—H (inclusiv NH_3) și N—C. Prin urmare, dinitrogenul nu este o moleculă inertă. Complecșii cu dinitrogen au fost aplicați în cataliză. Au fost publicate mai multe monografii privind complecșii cu dinitrogen [7—22].

1. *Prepararea complecșilor cu dinitrogen*

Metodele de preparare a complecșilor cu azot molecular se pot grupa astfel:

a) — Reacția directă cu dinitrogenul, și anume:
— reducerea unui complex al unui metal în azot;
— adiția N_2 la un conplex nesaturat coordinativ;
— deplasarea unui ligand coordinat de către N_2;
— interacțiunea N_2 cu atomii metalelor.
b) — Conversia speciilor N—N sau N în ligand N_2.
c) — Reacția unui complex al N_2 cu reținerea N_2.

a. *Prepararea complecșilor cu dinitrogen prin reacția directă cu dinitrogenul*

Reducerea unui complex al unui metal în azot

O gamă largă de complecși cu dinitrogen poate fi preparată prin reducerea unui metal la o stare de oxidare joasă, urmată de coordinarea N_2. În tabelul 1 se dau cîteva exemple [6]. Reacția poate fi realizată în prezența altor liganzi, ca fosfinele, dacă cei prezenți în complexul inițial nu sînt capabili să stabilizeze legătura M—N_2.

Pot fi utilizați [23] reducători mai puțin puternici ca, de exemplu, zinc amalgamat în soluții apoase sau puternici așa cum sînt alchil-aluminiul și reactivii Grignard. Pe această cale au fost preparați complecși cu dinitrogen ai Mo(0) și W(0), de tipul $[M(N_2)_2L_4]$ (L = fosfină sau arsină) (de exemplu, prin reducerea $[MoCl_3(THF)_3]$, $[Mo(acac)_3]$ sau $[MCl_4L_2]$); ligandul N_2 este puternic activat de către agenții electrofili, formîndu-se un aduct și rezultînd NH_3 prin protonare.

Complecșii metaloporfirinici cu dinitrogen de tipul $[Os(N_2)(THF)(L)]$ [41] sînt importanți deoarece se știe că metalporfirinele catalizează reducerea substratelor nitrogenazei ca, de exemplu, a acetilenei.

Speciile cu titanocen și dinitrogen, obținute [1] la temperaturi joase, din $[C_{p2}TiCl_2]$ sau $[C_{p2}TiCl]_2$ și RMgX, s-au dovedit intermediari în reducerea N_2 la NH_3 și N_2H_4. Instabilitatea lor termică se datorește, în parte, transferului facil al

unui hidrogen de la ligandul C_p (ciclopentadienil) la metal, ceea ce a stîrnit controverse în legătură cu caracterizarea acestora. Dificultăţile privind caracterizarea complecşilor de acest gen, care ar putea fi formulaţi ca $[\{C_{p_2}Ti\}_2N_2]$ [23, 24], $[\{C_{p2}TiR\}_2N_2]$ [28, 29] sau $[\{C_{p_2}Ti\}_2(N_2)MgCl]$ [23], au fost substanţial eliminate prin studierea analogilor cu derivaţi pentametilciclopentadienilici, de tipul $[\{(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti\}_2N_2]$ [50], care se obţin prin adiţia N_2 la specii nesaturate coordinativ, de tipul $[C_{p_2}Ti]_n$ ($n = 1, 2$; $C_p = C_5H_5$, C_5Me_5) [24, 50] şi $[\eta^5-(C_5H_5)_2TiR$ [27, 28].

Mecanismul formării complecşilor cu N_2 a fost puţin studiat. Totuşi, din studii cinetice [19] a rezultat că formarea $[RuCl_2(N_2)(H_2O)_2(THF)]$ din soluţii apoase de $RuCl_3$ şi amalgam de Zn decurge prin adiţia N_2 la un intermediar nesaturat coordinativ, format prin reducere. Concluzii similare s-au tras şi în cazul preparării $[CoH(N_2)(PR_3)_3]$ [44, 45]. Prepararea $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ prin reducerea $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ cu Zn—Hg [39, 40], utilizînd aer ca sursă de azot, decurge prin specii intermediare reduse $[Ru-(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$.

Prin urmare, formarea unui complex cu N_2 prin reducerea la un centru metalic pare să decurgă printr-o reducere iniţială urmată de una dintre categoriile de reacţii descrise în continuare, şi anume adiţia N_2 la un complex nesaturat coordinativ sau deplasarea unui ligand de către N_2.

Adiţia dinitrogenului la un complex nesaturat coordinativ

Există relativ puţine exemple de reacţii de acest tip, comparativ cu celelalte metode de preparare a complecşilor cu dinitrogen.

Adiţia dinitrogenului la specii de tipul $[\{C_{p_2}Ti\}_2]$, $[C_{p_2}TiR]$, $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti]$ şi similare cu zirconiul a fost deja amintită. Există şi alte metallocene care adiţionează N_2, presupuse intermediari în sisteme de fixare a azotului ca, de exemplu [51], specii de tipul $[\{(\eta^5-C_5R_5)_2M\}_n]$ (M = Mo, W iar R = H sau M = Mo şi R = Me) în sistemul $[(\eta^5-C_5R_5)_2 \cdot MCl_2]-Na/Hg$, dar care sînt dificil de caracterizat datorită instabilităţii derivatului cu dinitrogen.

În prepararea $[FeH(N_2)(dppe)_2]BPh_4$ din $[FeH(dppe)_2]BPh_4$ [52] poate fi utilizat N_2 atmosferic. Prin adiţia N_2 a fost preparat şi $[FeH_2(N_2)(PR_3)_3]$ [53].

Reacţiile sînt reversibile în unele cazuri, de exemplu, în cazul speciilor cu Ti. Alte specii, de exemplu $[RhX(PCy_3)_2]$, realizează reacţia de adiţie cu N_2 şi cu alte molecule (CO, C_2H_4, $PhC \equiv CPh$, O_2 şi H_2) [54].

Deplasarea unui ligand de către N_2

N_2 poate deplasa liganzi neutri ca olefinele, fosfinele, liganzi donori cu oxigen (H_2O, THF, acetonă) şi liganzi donori cu azot (NH_3), dar şi liganzi ionici ca halogenurile (în prezenţa unui rest de halogenură) şi liganzi dihidrură din polihidrurile metalice. În acest caz, metalul se reduce şi se degajă H_2; reacţia este adesea reversibilă aşa cum este cazul preparării $[(\eta^6$-arenă$)Mo(N_2)(PR_3)_2]$ din $[(\eta^6-$arenă$)MoH_2(PR_3)_2]$ [55], $[FeH_2-(N_2)(PRPh_2)_3]$ din $[FeH_4(PRPh_2)_3$ [56], $[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$ din $[CoH_3(PPh_3)_3]$ [57] şi altora [44, 58]. Sînt binecunoscute reacţiile de deplasare a dihidrurilor de către alţi liganzi neutrali (CO, fosfină).

Deplasarea olefinelor de către N_2 are loc la prepararea complexului în punte „cap-coadă" $[\{(PhLi)_3Ni\}_2N_2 \cdot 2Et_2O]_2$ [59] prin reacţia [(CDT)Ni], în eter, cu LiPh.

Un complex mixt, *trans*-$[Mo(CO)(N_2)(dppe)_2]$, se formează [60] prin deplasarea dimetilformamidei din $[Mo(CO)(DMF)(dppe)_2]$, în C_6H_6.

Dinitrogenul poate dizlocui şi apa coordinată, ca, de exemplu, în $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ [39] şi amoniacul, de exemplu, din $[CoH(NH_3)(PPh_3)_3]$ [45]. Deplasarea NH_3, H_2O şi H_2 de către N_2 are o importanţă biologică, deoarece aceste molecule pot coordina la aceeaşi poziţie a metalului ca şi dinitrogenul, care, substituind produsul de reducere final (NH_3), realizează închiderea ciclului procesului catalitic, ipotetic, natural. La prepararea $[FeH_2(N_2)(PRPh_2)_3]$ din $[FeH_4(PRPh_2)_3]$ [45, 56] poate fi utilizat N_2 atmosferic, cîştigător în competiţia cu O_2, cu degajare de dihidrogen. Toate bacteriile fixatoare de azot conţin hidrogenază şi pot genera H_2, care este, probabil, un inhibitor competitiv cu N_2, pentru aceeaşi poziţie activă.

Reacţiile de deplasare se pare că decurg, în unele cazuri, prin intermediari solvataţi, din care moleculele de solvent coordinate sînt dizlocuite. De exemplu, reacţiile $[MHCl(depe)_2]$ cu $NaBPh_4$ în acetonă (M = Fe) sau cloroform (M = Ru,Os) decurg, probabil, prin intermediari solvataţi $[MHS(N_2)(depe)_2]^+$ [61].

Interacţiunea N_2 cu suprafeţe metalice şi atomi

Cam în aceeaşi perioadă cu izolarea primului complex cu dinitrogen au fost descoperiţi [62] prin spectroscopie în IR compuşi de suprafaţă proveniţi din chemosorbţia N_2 pe o suprafaţă metalică de Ni [$\nu(N_2) = 2202$ cm^{-1}]. Prin spectrometrie de masă cu $^{28}N_2$ şi $^{30}N_2$ şi chemisorbţie disociativă [63] s-a stabilit că aceşti compuşi conţin şi azot atomic şi molecular. Chemisorbţia disociativă decurge şi pe metale şi pe nemetale. Specii „supernitrură" de litiu apar prin codepunerea atomilor de Li şi N_2 [64] în matrice, la temperaturi joase. Frecvenţele foarte joase din spectrul în IR, de la 1 800 şi 1 535 cm^{-1}, au fost atribuite $Li^+N_2^-$ şi, respectiv, $Li_2(N_2)_2$.

Depunerile de vapori de C şi Si într-o matrice de gaz inert, la temperaturi joase, produc speciile de nemetal-dinitrogen [65] diazocarbenă, CN_2 şi diazosilenă, SiN_2, analoage cu $C(CO)_2$ şi $Si(CO)_2$.

Au fost publicate şi sinteze de N_2 cu alte molecule, în matrice de gaz nobil, la temperaturi joase, cum ar fi $M(CO)_5(N_2)$ (M = Cr, Mo, W) [66], $Mn(N_2)(NO)_3$ [67], $Fe(CO)_2(NO)_2$ [68] şi $Co(CO)_3-(NO)$ [69].

b. *Conversia speciilor N—N sau N în ligand N_2*

Formarea N_2 ca ligand poate avea loc fie prin oxidarea speciilor N—N (hidrazina şi derivaţii săi diazena sau azida), fie prin reducerea unor astfel de specii (protoxidul de azot, N_2O sau diazoalcanii). Se crede că aceste reacţii decurg prin coordinarea speciilor N—N care devin apoi activate, urmată de degradarea la ligand N_2.

Reacţiile redox ale speciilor cu doi N (un N într-o stare de oxidare pozitivă şi altul în una negativă, cel puţin unul fiind coordinat) pot produce, de asemenea, N_2 legat.

Hidrazina şi derivaţii acesteia prin oxidare duc la compuşi coordinativi cu ligand N_2. Astfel, primul complex cu dinitrogen a fost preparat [3] prin reacţia $[RuCl_3(H_2O)_3]$ cu $N_2H_4 \cdot H_2O$, în încercarea de a sintetiza $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, ştiut fiind că hidrazina, instabilă termodinamic, se disproporţionează în $N_2 + NH_3$. Rezultate similare (implicînd Ru(II) şi Os(II) se obţin, în soluţie apoasă, din hidrazină şi cloro- şi aminocomplecşi ai Ru(III sau IV) [3] şi Os(IV) [70]. Este cunoscut [71] că oxidarea monoarilhidrazinelor cu producere de N_2 şi hidrocarburi aromatice corespunzătoare sau fenol decurge în reacţiile cu unii compuşi ai metalelor tranziţionale.

Complecşii cu dinitrogen ai reniului, de tipul $[ReCl(N_2)-(LL)_2]$ (LL = dppm, dppe, $(PMe_2Ph)_2$ şi altele sau $[ReCl(N_2)L_2PR_3)_2]$ (L = PF_3, PH_2Ph etc., $R_3 = Ph_3$ şi altele) au fost preparaţi din derivaţi ai hidrazinei (benzoilhidrazină) [72] după schema:

$$[ReOCl_3(PR_3)_2] + PhCONHNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\overline{ReCl_2(PR_3)_2(=N-N=COPh)}\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [ReCl_2(N=NCOPh)(PR_3)_2L] \xrightarrow[MeOH]{L}$$

$$\longrightarrow [ReCl(N_2)L_2(PR_3)_2]^+ PhCOOMe + Cl[C_pMn(CO)_2(N_2)]$$

a fost preparat [73] prin oxidarea $[C_pMn(CO)_2N_2H_4]$ cu H_2O_2/Cu^{2+}. Analogii de Cr şi Re au fost preparaţi în mod similar.

Complecşii cu dinitrogen se pot obţine şi prin disproporţionarea diazenei coordinate. Este cazul $[\{Cr(CO)_5\}_2N_2]$ obţinută din $[\mu-N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$ [74].

Azidele se pot descompune după una din căile prezentate în continuare [16], rezultînd un complex cu N_2:

$$N_3^- \longrightarrow N_2^- + 1/2N_2 \quad \text{sau} \quad N_3^- \longrightarrow N_2 + N^-$$

În primul caz, se degajă N_2, iar metalul se reduce cu o unitate în timpul reacţiei, ca, de exemplu, în cazul obţinerii

$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ din reacţia azidei cu un compus al Ru(III), $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ [3]:

$$[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+} + H^+ \longrightarrow \left[Ru(NH_3)_5\overset{H}{\underset{|}{N}}-N\equiv N\right]^{3+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [Ru(NH_3)_5NH]^{3+} + N_2$$
(nitrenă)

Descompunerea azidei în al doilea mod poate duce la un complex cu dinitrogen, dacă N_2 se coordinează la metal, iar fragmentul N^- este capturat de către o altă specie. Este cazul următoarei reacţii [75]:

$$trans\text{-}[MCl(CO)(PPh_3)_2] + RN_3 \xrightarrow[CHCl_3,\ EtOH]{0\ °C} trans\text{-}[MCl(N_2)(PPh_3)_2] + RNCO$$

$$RNCO \xrightarrow{EtOH} RNHCOOEt$$

în care, M = Ir şi R = Ph, *p*-toluensulfonil etc. Reacţia are loc în sfera de coordinare a Ir, fără eliberarea N_2, complexul

$\left[Cl(CO(PPh_3)_2\overline{IrN=N-NR}\right]$ fiind un intermediar.

Aceeaşi cale de reacţie este valabilă şi pentru prepararea *trans*-$[OsCl(N_2)\ (diars)_2]^+$ din *trans*-$[OsCl(N_3)\ (diars)_2]$ şi soluţie apoasă de HCl [76] şi a *trans*-$[RuCl(N_2)\ (diars)_2]^+$ din *trans*-$[RuCl(N_3)\ (diars)_2]$ cu $NO^+PF_6^-$ [77], $NO_2^+SbF_6^-$ sau HCl [78].

Azidele acizilor organici cu complecşii carbonilici dinucleari ai Rh(I) dau complecşi cu N_2, terminal sau în punte, $Rh-N_2-Rh$, în ultimul caz conţinînd probabil un ciclu, $\llcorner\ L\ \lrcorner$

L fiind un ligand difosfină chelatic, în funcţie de structura azidei [79].

Protoxidul nitros, N_2O poate produce complecşi cu dinitrogen prin reacţii cu diverşi compuşi ai metalelor tranziţionale [6]. De exemplu, în prezenţa Zn/Hg, Cr^{2+} sau Ni^{2+} ca reducători ai N_2O, poate avea loc [80–82] reacţia:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} \underset{}{\overset{N_2O}{\rightleftharpoons}} [Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} \xrightarrow{Re,\ 2H^+}$$

$$[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+} + H_2O$$

Speciile diazo pot suferi scindări fotolitice, termice sau catalitice, ale legăturii C=N dînd carbene şi N_2 [6].

Alte specii cu N, cum sînt speciile nitrito (de exemplu, $K_2[Pt(NO_2)_4]$) prin reacţie cu săruri de amoniu, în soluţii apoase, formează complecşi cu N_2 [83], acesta provenind din reacţia $NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow N_2 + 2H_2O$.

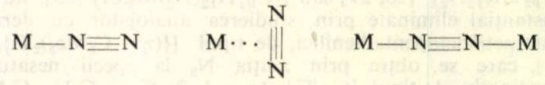
Primul complex cu bis-dinitrogen a fost preparat [84] prin diazotarea unui amminocomplex cu acid nitric:

$$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + HNO_2 \longrightarrow cis\text{-}[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+} + 2H_2O$$

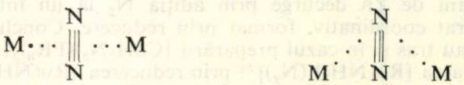
Reacţia $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ cu NO în mediu alcalin duce la obţinerea $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, probabil prin intermediul unei grupe amidă (NH_2^-) coordinată, formată prin extragerea unui proton de la NH_3 de către OH^- [85].

2. *Structura şi legătura chimică în complecşii cu N_2.*

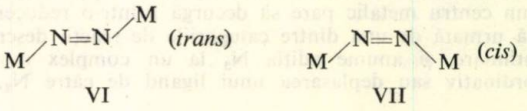
Dintre cele opt moduri posibile de legare a N_2 doar patru (I, II, III şi V) au fost confirmate prin studii cu raze X:



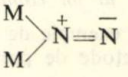
I („prin capăt") II („lateral" sau „în unghi") III („în punte prin capete")



IV („în punte lateral") V

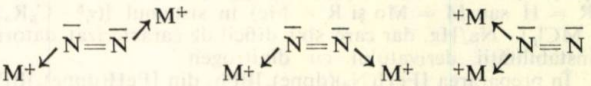


VI VII



VIII

În ultimele trei moduri de legare, dinitrogenul poate fi privit ca fiind în formă redusă N_2^{2-}:



Cel mai obişnuit mod de legare este „printr-un capăt" iar cel mai puţin stabil este modul „în unghi", analog cu legătura π a acetilenei [86, 87].

Din studii cu raze X şi spectroscopice de RES şi în IR a rezultat, de exemplu, că structura $[Ru(NH_3)_5(N_2)Cl_2$ este lineară, de tipul I [88], a $\left[RhCl(N_2)\left(PPr^I_3\right)_2\right]$ de tipul II [89], a $[\{(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti\}_2N_2]$ de tipul III [90], iar a $[\{[(PhLi)_3N]_2 \cdot 2Et_2O\}_2]$ de tipul V [91]. Tipurile VI, VII şi VIII se întîlnesc în formele protonate, cum ar fi, speciile μ-diazenido-N [92], gen $[\{Pt(PPh_3)_2N_2H\}_2]^{2+}$, μ-diazeno--N, N′ gen $[trans\text{-}\mu\text{-}N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2]$ [93] respectiv $[cis\text{-}\mu\text{-}N_2H_2\{WCO)_5\}_2]$ [94].

Lungimile legăturilor N–N în N_2 coordinat sînt, în general, numai cu puţin mai mari decît în ligandul liber. Doar tipul „în punte prin capete" III, $M-N_2-M'$, asimetric, şi, în special, tipul „în punte lateral" V, prezintă [59, 91] lungimi N–N mult mai mari decît ligandul liber (de exemplu, 1,35 Å faţă de 1,0976Å). Aceste aspecte pot fi clarificate prin scheme simplificate π-MO. Compararea legăturilor N_2 „terminal" şi „în punte" coordinat la acelaşi metal [30] relevă distanţe N–N şi M–N pentru N_2 „în punte" mai lungi şi, respectiv, mai scurte decît pentru N_2 „terminal".

Legătura N_2 şi a analogilor izoelectronici (CO, NCR, CNR, CN^-, acetilenă, NO^+, N_2R^+) la un metal tranziţional se aseamănă cu a olefinelor şi corespunde modelului MO al lui Dewar, Chatt şi Duncanson [95–97]. Se consideră că legătura are o componentă provenită din suprapunerea unui orbital ocupat al ligandului ($3\sigma_g$, $1\pi_u$, 5σ şi $7a_1$ pentru N_2 „prin capăt", N_2 „în unghi", CO şi respectiv CO şi CNR [86, 91, 98]) cu un orbital vacant al metalului şi o componentă π (retrodativă) rezultată din suprapunerea unui orbital *d* ocupat al metalului cu un orbital π de antilegătură vacant al ligandului ($1\pi_g^*$, $2\pi^*$ şi 3e pentru N_2, CO, respectiv CNR [86, 98]). În figura 1 sînt reprezentate ambele tipuri de legături metal-dinitrogen.

În N_2 coordinat „printr-un capăt" orbitalul ligand σ-donor pare să aibă un caracter slab de antilegătură, iar orbitalul acceptor π, unul destul de pronunţat.

În structurile cu N_2 „în unghi", dinitrogenul are două legături π în unghi drept, de fiecare fiind legat cîte un atom metalic.

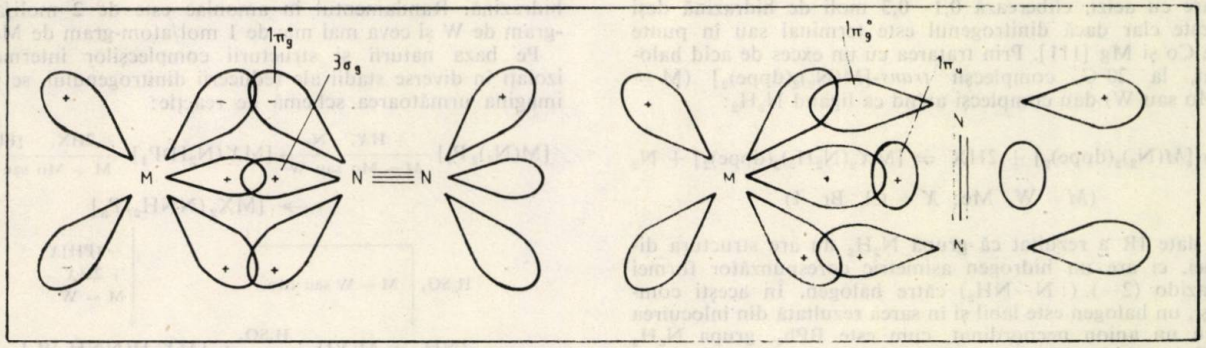


Fig. 1. Legătura metal-dinitrogen:
a — terminal; *b* — lateral

N_2 coordinat la un metal tranziţional poate lega concomitent elemente electropozitive din grupele principale (Li, Na, K) [59, 91], al căror caracter acceptor de electroni măreşte π -retro-coordinarea $M \rightarrow N_2$ şi stabilizează sarcina negativă la N_2, legătura fiind policentrică şi deficientă în electroni.

S-a arătat [99] că stabilitatea deosebită a moleculei N_2 este o consecinţă a nivelului energetic deosebit de jos al orbitalului donor al ligandului (−15,6 şi −17,1 eV pentru $3\sigma_g$ respectiv, $1\pi_u$), comparativ cu al CO, CNMe, NCMe, acetilenei şi etilenei (−14,0, −11,24, −13,14, −13,53, respectiv, −13,22 eV). Acest fapt exclude suprapunerea cu un orbital gol al metalului. Pentru a compensa caracterul slab σ-donor al N_2 este necesar un metal bogat în electroni capabil pentru o π-retrocoordinare puternică. În plus, există o energie de separare foarte mare între orbitalii N_2 şi cel $1\pi_g^*$ cu care orbitalul π-donor al metalului trebuie să se suprapună pentru legătură (8,6 şi 10,1 eV pentru N_2 „terminal", respectiv, „lateral" comparativ cu 8,00, 6,39 şi 4,98 eV pentru CO, CH = CH şi, respectiv, $CH_2 = CH_2$). În consecinţă, pentru coordinarea N_2 sînt necesare o tărie mare a cîmpului liganzilor pentru a promova separarea $e_g - t_{2g}$ a orbitalilor metalici (în complecşii octaedrici) şi absenţa orbitalilor π-acceptori goi la un nivel energetic care să concureze cu molecula N_2.

Limitele de natură energetică sînt mai pronunţate dacă N_2 se leagă „lateral", fapt ce explică raritatea acestui tip de legătură. În acest caz, π-retrocoordinarea este mai redusă, deoarece numai orbitalul $1\pi_g^*$ al N_2 care este în planul $M(\eta^2-N_2)$ poate fi acceptor π, pe cînd în coordinarea „terminală" ambii orbitali $1\pi_g^*$ pot fi acceptori π.

Slabul caracter de ligand π al N_2 „terminal" se datoreşte şi procentajului orbitalilor atomici în orbitalii moleculari. Valorile procentajului de caracter p în orbitalul de antilegătură π implicat în legătura cu un metal tranziţional sînt pentru N_2, de ~ 50%, iar pentru CO, de 66,8%. Prin urmare, este de aşteptat o suprapunere slabă a orbitalilor *d* ai metalului cu cel π de antilegătură al N_2.

În general, caracterul σ-donor şi π-acceptor mai slab al N_2 a fost pus în evidenţă prin spectroscopie fotoelectronică cu He (I) [100], calcule de SCF (self-consistent field) [101], studii de SCCC (self-consistent charge and configuration) [102], spectroscopie în IR [103] şi Mössbauer [104], spectroscopie fotoelectronică cu raze X [105], de SKFS (structură fină în banda K), EXAFS (structură fină prin absorbţia radiaţiei X extinse), RMN, RPE, metoda Hückel extinsă [106], calcule LCAO−MO [107] şi observarea reactivităţii N_2 coordinat.

A fost caracterizat un mare număr de complecşi cu dinitrogen şi au fost elaborate scheme simplificate MO [6].

3. *Reactivitatea complecşilor cu N_2*

Molecula N_2 se oxidează şi se reduce greu, deoarece are un potenţial de ionizare mare (360 kcal·mol^{-1}) şi, respectiv, o afinitate pentru electroni negativă (−84 kcal·mol^{-1}) [19]. Mai mult, legătura N−N se slăbeşte greu datorită energiei de stabilizare ridicate dintre legătura dublă şi triplă (125 kcal·mol^{-1}, comparativ cu 65 şi 53 pentru CO, respectiv pentru C_2H_2). În general, activarea atinsă de N_2 prin coordinare nu este suficientă pentru a induce un atac ulterior asupra sa, fapt pentru care multe dintre reacţiile care implică complecşi cu N_2 duc la ruperea legăturii M−N cu eliberare de N_2.

Există reacţii care implică atacul la ligandul N_2 (aduct, formarea legăturilor N−H şi N−C) şi reacţii care nu decurg prin acest atac. Ultimele pot fi clasificate [6] astfel:

Oxidările şi reducerile duc la eliberarea N_2. În funcţie de densitatea electronică la atomul de metal tranziţional, ca agenţi de oxidare pot fi utilizaţi: hidrogenul, iodul, clorul, halogenurile de alchil sau acil şi tiolii, dar oxidările se pot realiza şi prin excitare foto- şi electrochimică.

Reacţiile de deplasare permit prepararea unor complecşi noi prin simplă metateză a co-liganzilor fără ruperea legăturii M−N_2 dar există şi cazuri în care este îndepărtat N_2.

Reacţiile catalitice de polimerizare, izomerizare şi hidrogenare ale olefinelor şi altele se realizează prin cataliză de către complecşi cu dinitrogen.

Reacţiile de adiţie constau din adiţia olefinelor la complecşi cu dinitrogen nesaturaţi.

Reacţiile co-liganzilor decurg cu sau fără pierderea N_2 şi includ schimbul hidrogen-deuteriu, inserţia unor compuşi organici nesaturaţi, ruperea legăturii P−C şi obţinerea speciilor-dinitrogen prin diazotarea unui co-ligand într-un complex cu dinitrogen.

IV. Reducerea ligandului dinitrogen

1. *Bazicitatea ligandului dinitrogen*

S-a arătat că dinitrogenul transferă metalului o parte din densitatea sa electronică σ şi acceptă densitate π de la metal în orbitalii π^*. Din măsurători de dipolmoment şi din date electrochimice s-a ajuns la concluzia că, prin coordinare, dinitrogenul dobîndeşte o sarcină negativă, asimetric distribuită între cei doi atomi de azot, a cărei valoare depinde de natura complexului. Atomul N terminal şi nu cel adiacent metalului este mai negativ încărcat [6, 107, 108].

Prima demonstraţie a caracterului bazic al dinitrogenului coordinat a fost oferită de către reacţia menţionată de deplasare a apei coordinate la ruteniu (II), pentru a da complexul binuclear, μ-dinitrogen [108]. Acest tip de reacţie reprezintă baza pentru sinteza a numeroşi complecşi de μ-nitrogen, binucleari. În aceştia, ligandul dinitrogen poate fi privit ca manifestînd şi proprietăţi de donor σ şi de acceptor π faţă de centrul metalic bogat în electroni din complexul original, dar proprietăţi de donor σ sau de donor ($\sigma + \pi$) faţă de un centru deficitar în electroni [109].

2. *Protonarea ligandului N_2*

Reacţiile de protonare, pot duce, după caz, la formarea hidrazinei, a amoniacului sau a hidrurilor de azot coordinate. Bazicitatea azotului coordinat îl face susceptibil atacului electrofil, cu formarea legăturilor N−H şi N−C. În general, o astfel de reacţie nu are loc, nici chiar în complecşii cu N terminal. Protonarea, în cazul coordinării la un metal bogat în electroni, decurge, în general, cu pierderea dinitrogenului ca gaz [110] dar, uneori, dinitrogenul este reţinut ca ligand.

Complexul cu formula $[Co(N_2)(PPh_3)_3Mg(THF)_2]$, prin tratare cu acizi, eliberează 0,1–0,3 moli de hidrazină deşi nu este clar dacă dinitrogenul este terminal sau în punte între Co şi Mg [111]. Prin tratarea cu un exces de acid halogenat, la 20°C, complecşii *trans*-$[M(N_2)_2(dppe)_2]$ (M = = Mo sau W) dau complecşi avînd ca ligand N_2H_2:

$$trans\text{-}[M(N_2)_2(dppe)_2] + 2HX \rightleftharpoons [MX_2(N_2H_2)_2(dppe)_2] + N_2$$

$$(M = W,\ Me;\ X = Cl,\ Br,\ I)$$

Din date IR a rezultat că grupa N_2H_2 nu are structura diazenei, ci are un hidrogen asimetric corespunzător formei hidrazido (2–) (: N–NH_2) către halogen. În aceşti complecşi, un halogen este labil şi în sarea rezultată din înlocuirea sa cu un anion necoordinat, cum este BPh_4, grupa N_2H_2 are forma hidrazido în mod cert, în care acţionează ca un ligand donor tetraelectronic astfel încît metalul rămîne cu o configuraţie 18-electronică:

$$[MX_2(N_2H_2)(dppe)_2] + NaY \rightleftharpoons [MX(NNH_2)(dppe)_2]Y + NaX$$

$$(Y = BH_4,\ ClO_4,\ PF_6,\ BF_4).$$

Legăturile M····N····N sînt esenţial lineare (fig. 2), iar lungimea legăturii N–N indică un ordin de legătură mai mare decît unitatea, iar valoarea mică a legăturii W–N confirmă caracterul său de triplă ăegătură.

Dehidrohalogenarea complecşilor hidrazido (2–) cu baze slabe dă complecşi diazenido [112, 113]:

$$trans\text{-}[MX(NNH_2)\,(dppe)_2]\,BF_4 + NEt_3 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons trans\text{-}[MX(N_2H)(dppe)_2] + [NEt_3H]BF_4$$

Ligandul diazenido este izoelectronic cu NO şi poate fi deplasat de către acesta. Tratînd complecşii diazenido cu acizi se regenerează compuşii hidrazido, fapt care îi prezintă pe aceştia ca precursori ai ultimilor.

Tratarea complecşilor diazenido [114] cu diverşi agenţi reducători, ca, de exemplu, cu soluţie apoasă de HBr în N-metil-pirolidonă sau carbonat de propilenă, urmată de îndepărtarea solventului prin distilare Kjeldahl produce cantităţi moderate de amoniac (0,24 moli/atom). Complecşii de tipul *cis*-$[M(N_2)_2(PMe_2–Ph)_4]$ prin tratare cu H_2SO_4, în metanol, la 20°C, dau [113] NH_3 şi ceva N_2H_4, uneori:

$$cis\text{-}[M(N_2)_2(PR_3)_4] \xrightarrow{H_2SO_4/MeOH} N_2 + 2NH_3 +$$

$$+ \text{compuşi ai } M(VI) + 4[PR_3H]HSO_4$$

$$(M = Me;\ W;\ PR_3 = PMe_2Ph,\ PMePh_2).$$

În acest ultim caz, randamentul în amoniac este de ~ 0,7 mol/atom de M = Mo şi stoechiometric pentru M = W.

3. *Mecanismul protonării dinitrogenului coordinat terminal*

Din reacţiile de protonare ale complecşilor wolframului rezultă amoniac şi cantităţi relativ mici de hidrazină, iar în cazul complecşilor wolframului rezultă numai urme de hidrazină. Randamentul în amoniac este de 2 moli/atom-gram de W şi ceva mai mic de 1 mol/atom-gram de Mo.

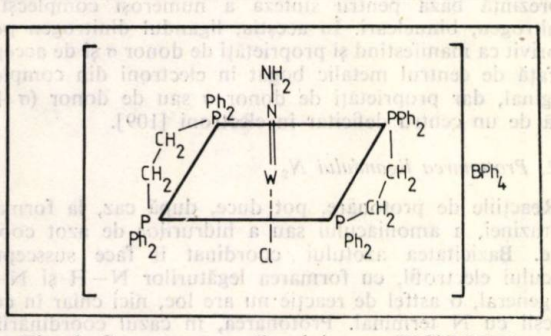


Fig. 2. Structura complexului trans-$WCl(NNH_2)(dppe)_2\,BPh_4$

Pe baza naturii şi structurii complecşilor intermediari izolaţi în diverse stadii ale reducerii dinitrogenului, se poate imagina următoarea schemă de reacţie:

$$[M(N_2)_2P_4] \xrightarrow[M = Mo \text{ sau } W]{+ HX,\ -N_2} [MX(N_2H)P_4] \xrightarrow[M = Mo \text{ sau } W]{+ 2HX,\ -[PH]X} [MX_2(NNH_2)P_3]$$

$$[MX_2(NNH_2)P_3] \xrightarrow[M = W \text{ sau Mo}]{H_2SO_4} 2NH_3 + M(VI)$$

$$[MX_2(NNH_2)P_3] \xrightarrow[M = W]{-[PH]X,\ +2HX} [MX_3H(NNH_2)P_2]$$

$$2NH_3 + M(VI) \xrightarrow[M = W]{H_2SO_4} [MX_3H(NNH_2)P_2]$$

Mecanismul diferă pentru cele două metale în etapa N–NH_2. Randamentul în amoniac obţinut pentru M = Mo corespunde unei disproporţionări redate în continuare cu eliberare de izodiazenă, în timp ce protonarea în cazul cînd M = W duce la randamente mari în NH_3 (90%) şi doar de 5% în N_2H_4:

$$Mo = N–NH_3 \longrightarrow \text{„Mo“} + 2/3N_2 + 2/3NH_3$$

Posibilitatea eliberării ligandului N_2H_2 de la Mo este mare, dar mică de la W, permiţînd protonarea şi reducerea în mod corespunzător. Aceasta se datoreşte labilităţii complecşilor cu Mo şi puterii reducătoare mai mici a molibdenului în stări de oxidare joasă.

Deşi nu există dovezi experimentale indubitabile pentru etapa M–NH–NH_2, poate fi luată în considerare următoarea schemă de scindare a legăturii N–N din schema ciclică următoare:

$$M–N\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H^+} M\cdots N\begin{matrix}H\\NH\end{matrix}^{+} \longrightarrow M\cdots NH + NH_3$$

Aceste consideraţii şi protonarea în trepte pot fi asociate reducerii dinitrogenului de către nitrogenază:

$$Mo\cdots N\cdots N \xrightarrow[e^-]{H^+} Mo\cdots N\cdots N–H \xrightarrow[e^-]{H^+}$$

$$\rightarrow Mo\cdots N\cdots NH_2 \xrightarrow[\text{acid sau bază}]{\text{răcire}} N_2H_4$$

$$Mo + NH_3 \xleftarrow[2e^-]{3H^+} MoN + NH_3 \xleftarrow[e^-]{} Mo–N–\overset{+}{N}H_3$$

V. Concluzii

Coordinarea dinitrogenului la un metal se crede că este etapa-cheie în activarea acestuia atît în procesele naturale, cît şi în cele de laborator, pentru fixarea sa reductivă. Mai interesante sînt speciile cu Mo, Fe şi S ca liganzi, deoarece aceste elemente se află şi în sistemele naturale.

Complecşii polinucleari şi clusterii apar ca deosebit de interesanţi, deoarece activarea moleculei N_2 poate fi eficient făcută de către atomi, care pot să ofere cei şase electroni necesari reducerii la amoniac, fără o variaţie prea mare a stării lor de oxidare.

Intermediarii reducerii dinitrogenului sînt foarte instabili şi necesită eforturi mari pentru izolare şi caracterizare.

În sistemele de complecşi artificiali, starea hidrazido (2–) este singura care duce la hidrazină în condiţii bazice sau acide. Această stare este deosebit de stabilă în procesul de reducere a dinitrogenului, putînd fi redusă în continuare la amoniac.

Bibliografie

1. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., Nature (London), **209**, 1966, p.1263
2. Van TAMELEN, E. E., BOCHE, G., GREELEY, R., J. Amer. Chem. Soc., 90, 1968. p. 1677.
3. ALLEN, A. D., SENOFF, C. V., Chem, Commun., **1965**, p. 621.

4. SHILOV, A. E., SHILOVA, A. K., KVASHINA, E. F., VORONTSOVA, T. A., Chem. Commun., **1971**, p. 1570.
5. SACCO, A., ROSSI, M., Chem. Commun., **1967**, p. 316.
6. CHATT, J., da CAMARA PINA, L. M., RICHARDS, R. L. (Ed.), New Trends in the chemistry of nitrogen fixation Academic Press, London, 1980.
7. CHATT, J., DILWORTH, J. R., RICHARDS, R. L., Chem. Rev., **78**, 1978, p. 589.
8. ADDISON, A. W., CULLEN, W. R., DOLPHIN, D., JAMES, B. R. (Ed.), Biological Aspects of Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 1976.
9. LEIGH, G. J., Chem. Soc. Rev., **1**, 1972, p. 121.
10. SELLMANN, D., Angev. Chem. (Internat. Edn), **13**, 1974, p. 639.
11. ALLEN, A. D., HARRIS, R. O., LOESCHOR, B. R., STEVENS, J. R. şi WHITELEY, R. N., Chem. Rev., 73, 1973, p. 11.
12. HENRICI-OLIVE, G., OLIVE, S. Coordination and Catalysis Monographs in Modern Chemstry, vol. 9, Verlag Chemie, 1977.
13. POSTGATE, J. R., The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation, Plenum Press, New York, 1971.
14. NEWTON, W., POSTGATE, J. R., RODRIGUEZ-BARRUECO, C., Recent Developments in Nitrogen Fixation, Academic Press, New York, 1977.
15. HARDY, R. W. F., BURNS, R. C., PARSHALL, G. W., Inorganic Biochemistry, vol. **II**, Elsevier, Amsterdam. 1973, p. 745.
16. LEIGH, G. J., în JOLLY, W. L. (Ed.), Preparative Inoranic Reactions, vol. **6**, Wiley, 1971, p. 165.
17. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B. în BECKER, E. I., TSUTSUI, M., Organometalic Reactions", vol. I., Viley-Interscience, New York, 1970, p. 55.
18. FERGUSSON, J. E., LOVE, J. L., Rev. Pure Appl. Chem., **20**, 1970, p. 33.
19. BORODKO Yu. G., SHILOV, A. E., Russ. Chem. Rev., **38**, 1969, p. 355.
20. KUCHYNKA, K., Catalysis Rev., **3**, 1969, p. 111.
21. SENOFF, C. V., Chem. Canada, 1969, p. 31.
22. MURRAY, R., SMITH, D. C., Coord. Chem. Rev., **3**, 1968, p. 429.
23. BORODKO, YU-G., IVLEVA, I. N., KACHAPINA, L. M., SALIENKO, S. I., SHILOVA, A. K., SHILOV, A. E., Chem. Commun., 1972, p. 1178.
24. VAN TAMELEN, E. E., CRETNEY, W., KLAENTSCHI, N. şi MILLER, J. S., J. C. S. Chem. Commun., 1972, p. 481.
25. UNGURENASU, C., STREBA, E., J. Inorg. Nuclear Chem., **34**, 1972, p. 3753.
26. BERCAW, J. E., MARVICH, R. H., BELL, L. G., BRINTZINGER, H., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 1219.
27. VAN DER WEIJ, F. W., SCHOLTENS, H., TAUBE, J. H., J. Organometallic Chem., **127**, 1977, p. 299.
28. TAUBEN, J. H., MEIJER, H. J. L., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **90**, 1971, p. 360.
29. GYNANE, M. J. S., JEFFERY, J., LAPPERT, M. L., J. C. S. Chem. Commun., 1978, p. 34.
30. MANRIQUEZ, J. M., SANNER, R. D., MARSH, R. E., BERCAW, J. E., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 3042.
31. LEMENOVSKII, D. A., BAUKOVA, T. V., PERERALOVA, E. G., NESMEYANOV, A. N., Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. (Internat. Ed), 1976, p. 2404.
32. SOBOTA, P., TRZEBIATOWSKA, B. J., J. Organometallic Chem., **131**, 1977, p. 341.
33. CHATT, J., WEDD, A.G., J. Organometalic Chem., **27**, 1971. C15.
34. ARESTA, M., SACCO, A., Gazz. Chim., **102**, 1972, p. 755.
35. HIDAI, I., TOMINARI, K., UCHIDA, Y., MISONO, A., Chem. Commun., 1969, p. 1392.
36. HIDAI, M., TOMINARI, K., UCHIDA, Y., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 110.
37. BELL, B., CHATT, J., LEIGH, G. J., Chem. Commun., 1970, p. 842.
38. BORONDKO, YU. G., B. ROITMAN, M. O., KACHAPINA, L. M. SHILOV, A. E., UKHIN, L. YU., Chem. Commun., 1971, p. 1185,
39. HARRISON, D. F., TAUBE, H., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 5706.
40. ALLEN, A. D., BOTTOMLEY, F., Canad. J. Chem., **46**, 1968, p. 469,
41. BUCHLER, J. W., SMITH, P. D., Angev. Chem. (Internat. Edn.), **13**, 1974, p. 745.
42. HAMMER, R., KLEIN, H. F., SCHUBERT, U., FRANK, A. HUTTNER, G., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **15**, 1976, p. 612.
43. ARESTA, M., NOBILE, C. F., ROSSI, M., SACCO, A., Chem. Commun., **1971**, p. 781.
44. SACCO, A., ROSSI, M., Inorg. Chem. Acta, **2**, 1968, p. 127.
45. YAMAMOTO, A., KITAZUME, S., PU, L. S., IKEDA, S., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1971, p. 371.
46. MISONO, D., UCHIDA, Y., SAITO, T., Bull. Chem. Soc. Japan., **40**, 1967, p. 700.
47. HOFFMAN, P. R., YOSHIDA, T., OKANO, T., OTSUKA, S., IBERSI, J. A., Inorg. Chem., **15**, 1976, p. 2462.
48. SRIVASTAVA, S. C., BIGORGNE, M., J. Organometallic Chem., **18**, 1969, p. 30.
49. SHILOV, A. E., SHILOVA, A. K., KVASHINA, E. F., Kinet. Katal., **1969**, p. 1402.
50. BERCAW, J. E., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 5087.
51. THOMAS, J. L., BRINTZINGER, H. N., J. Amer, Chem. Soc., 1972, p. 1386.
52. GIANNOCCARO, P., ROSSI, M., SACCO, A., Coord. Chem. Rev. **8**, 1972, p. 77.
53. SACCO, A., ARESTA, M., Chem. Commun., 1968, p. 1223.
54. VAN GALL, H.L.M., MOERS, F.G., STEGGERDA, J. J., J. Organometalic Chem., **65**, 1974, C43.
55. GREEN, M. J. H., SILVERTHORN, W. E., Chem. Commun., 1971, p. 557.
56. ARESTA, M., GIANNOCARO, P., ROSSI, M., SACCO, A., Inorg. Chim. Acta, **5**, 1971, p. 115.
57. MISONO, A., UCHIDA, Y., HIDAI, M., KUSE, T., Chem. Commun., 1968, p. 981.
58. SPEIER, G., MARKO, J., Inorg. Chim. Acta, **3**, 1969, p. 126.
59. IONAS, K., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **12**, 1973, p. 997.
60. TATSUMI, T., TOMINAGA, H., HIDAI, M., UCHIDA, Y., J. Organometallic Chem., **114**, 1976, C27.
61. BANCROFT, G. M., MAYS, M. J., PRATER, B. E., Chem. Commun., **1969**, p. 585.
62. EISCHENS, R. P., JACKNOW, J., ,,Proc. 3rd Internat. Congress on Catalysis", North Holland, Amsterdam, 1965.
63. YATES, J. T., MADEY, T. E., J. Chem. Phys., **43**, 1965, p. 1055.
64. SPIKER, R. E. Jr., ANDREWS, L., TRINDLE, C., J. Amer. Chem. Soc., **1972**, p. 2401.
65. MILLIGAN, D. E., JACOX, M. E., J. Chem. Phys., **44**, 1966, p. 2850.
66. BURDETT, J. K., GRZYBONSKI, J.M., PERUTZ, R.N., POLIAKOFF M., TURNER, J. J., TURNER, R. F., Inorg. Chem., **17**, 1978, p. 147.
67. CRICHTON, O., REST, A. J., J.C.S. (Dalton), 1978, p. 208.
68. CRICHTON, O., REST, A. J., J.C.S. (Dalton). 1977, p. 656.
69. CRICHTON, O., REST, A. J., J.C.S. (Dalton), 1977, p. 536.
70. DEKOCK, C. W., Van LEIRSBURG, D. A., J. Amer. Chem. Soc., **1972**, p. 3235.
71. SHUR, V. B., TIHONOVA, J. A., ISAEVA, E. F., VOLPIN, M. E., Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., **1971**, p. 2357.
72. CHATT, J., DILWORTH, J. R., LEIGH, G. J., Chem. Commun., 1969, p. 687.
73. SELLMANN, D., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **10**, 1971, p. 919.
74. SELLMANN, D., BRANDL, A., ENDELL, R., J. Organometallic Chem., **90**, 1975, p. 309.
75. COLLMAN, J. P., KANG, J. W., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 3459.
76. BOTTOMLEY F., KIREMIRE, C.M.R., J.C.S. (Dalton), **1977**, p. 1125.
77. DOUGLAS, P. G., FELTHAM, R. D., METZGER, H. G., Chem. Commun., **1970**, p. 889.
78. DOUGLAS, P. G., FELTHAM, R. D., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 5254.
79. KOZUB, G. I., KARPOV, V. V. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim. **1972**, p. 671.
80. ARMOR, J. N., TAUBE, H., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 6874.
81. BOTTOMLEY, F., CRAWFORD, J., J. Amer. Chem. Soc., **94**, p. 9092.
82. DIAMANTIS, A. A., SPARROW, G. J., Chem, Commun., 1969, p. 469.
83. VOLKOV, V. M., VOLKOVA, L. S., Russ. J. Inorg. Chem., **16**, 1971, p. 1382.
84. SCHEIDEGGER, H. A., ARMOR, J. N., TAUBE, H., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 3263.
85. PELL, S., ARMOR, J., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 686.
86. ORGEL, L. E., ,,An Introduction to Transition Metal Chemistry", Methuen, London, 1966.
87. YATSIMIRSKII, K. B., KRAGLYAK, YU. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **186**, 1969, p. 885.
88. BOTTOMLEY, F., NYBURG, S. C., Acta Cryst., **24** B, 1969, p. 1289.
89. BUSSETO, C., D'ALFONSO, A., MASPERO, F., PERERRO, G., ZAZZETTA, A., J.C.S. (Dalton), 1977, p, 1828.
90. SANNER, R., DUGGAN, D. M., McKENZIE, T. C., MARSH, R. E., BERCAW, J. E., J. Am. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 8358.
91. KRÜGER, C., TSAY, Y.—H., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **12**, 1973, p. 998.
92. DOBINSON, G. C., MARSON, R., ROBERTSON, G. B., UGO, R., CONTI, F., MORELLI, D., CENINI, S., BONATI, F., Chem. Commun., 1976, p. 739.
93. HUNTTNER, G., GARTZKE, W., ALLINGER, K., J. Organometallic Chem., **1975**, p. 47.
94. SELLMANN, D., JODDEN, K., Angew. Chem (Internat. Edn), **16**, 1977, p. 464.
95. DEWAR, M. J. S., Bull. Soc. Chim. France, 1951, C. 71.
96. CHATT, J., DUCANSON, L., J. Chem. Soc., 1953, p. 2939.
97. NELSON, J. H., WHEELOCK, K. S., CUSACHS, L. C., JONASSEN, H. B., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 7005.
98. SARAPU, A. C., FENSKE, R. F., Inorg. Chem., **14**, 1975, p. 247.
99. STRĂJESCU, M., BLAJAN, R., JELERIU, S., VOLOŞNIC, M., MĂRGINEANU, F., VICOL, M., Rev. Chim., 3, 1983, p. 82.
100. LICHTENBERGER, D. L., FENSKE, R. F., J. Organomettalic Chem. 1976, p. 253.
101. PURCELL, K. F., Inorg. Chim. Acta, 1969, p. 540.
102. CHAMBERS, W. J., FITZPATRICK, N. J., Proc. Roy. Irish Acad., **71**, B. 1971, p. 97.
103. CHATT, J., MELVILLE, D. P. RICHARDS, R. L., J. Chem. Soc. (A), 1969, p. 28.
104. BANCROFT, G. M., GARROD, R. E. B., MADDOCK, A. G., MAYS, M. J., PRATT, B. E., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 647.
105. NEFEDOV, V.I., LENENKO, V. S., SHUR, V. B., VOLPIN, M. E., SALYN, J. E., PORAI-KOSHITS, M. V., Inorg. Chim. Acta, 1973, p. 449.
106. VINOGRADA, S. M., KAPLUNOV, M. G., BORODKO, YU.G., Zhur. Strukt. Khim. **13**, 1972, p. 67.
107. CHATT, J., ELSON, C. M., HOOPER, N. E., LEIGA, G. J., J.C.S. (Dalton), **1975**, p. 2392.
108. HARRISON, D. F., WEISSBERGER, E., TAUBE, H., Science, **159**, 1968, p. 320.
109. CHATT, J., RICHARDS, R. L., J. Less Common Metals, **54**, 1977, p. 477.
110. CHATT. J., CRABTREE, R. H., JEFFERY, Y. A., RICHARDS, R. L., J.C.S. (Dalton), **1973**, p. 1167.
111. MIURA, Y., YAMAMOTO, A., Chem. Letters, **1978**, p. 937.
112. CHATT, J., PEARMAN, A. J., RICHARDS, R. L., J.C.S. (Dalton), **1976**, p. 1520.
113. CHATT, J., PEARMAN, A. J., RICHARDS, R. L., J. C.S. (Dalton), **1977**, p. 1853.
114. BRULET, C. R., Van TAMELEN, E. E., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 911.

Intrat în redacţie: 21.VI.1983

scurte comunicări

LIGIA BOTEZ, ILEANA PONORAN

Separarea și identificarea clorurilor de trialchilacetat de alchilamoniu prin cromatografie în strat subțire

Cromatografia în strat subțire (CSS) permite identificarea și separarea sărurilor cuaternare de amoniu, fiind o metodă rapidă și sensibilă, chiar la diluții foarte mari ale substanței active [13—3]. Gascov și Gotti [4] au cercetat o serie de săruri cuaternare de amoniu, de tip halogenuri de octadeciltrimetilamoniu, pe suport de silicagel, prin eluare primară și secundară, cu eluenți pe bază de metanol-cloroform-apă, în diferite proporții. S-au obținut valori diferite ale R_f — în funcție de structura substanței.

Daradics [5] a separat și identificat, de asemenea, o serie de săruri cuaternare de amoniu, prin utilizarea diferitelor tipuri de eluenți, și a selectat condițiile de separare, în funcție de structura substanțelor din amestecul de tenside. Avînd în vedere interesul tot mai mare pentru diferiți auxiliari, utilizați în procesele de prelucrare textilă pe bază de tenside cation-active, în această lucrare se prezintă separarea prin cromatografie în strat subțire a unor componente din amestecuri de substanțe din clasa sărurilor cuaternare de tip cloruri de trialchil (trietanol)alchilamoniu sau trialchil (trietanol) polioxialchilennonilfenolamoniu, care au următoarea formulă generală:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \!\!\begin{matrix} \\ \overset{+}{\text{N}} \\ \\ \end{matrix}\!\! - CH_2COOR]\ Cl^-$$

unde R_1, R_2, R_3 și R au structura indicată în tabelele 1 și 2.

Compușii studiați au fost sintetizați prin procese tehnologice de laborator, din materii prime din țară, și au fost analizați la diferite stadii de puritate, respectiv, în timpul procesului de cuaternizare, și la sfîrșitul acestuia, după purificare, prin recristalizări repetate, din solvenți organici.

Tensidele cationice sintetizate, numerotate de la 1 la 14, au fost caracterizate prin spectre în IR și UV și analize volumetrice.

Tabelul 1

VALORILE R_f, PENTRU CLORURI DE TRIALCHILACETAT DE ALCHILAMONIU

Nr. compus	R_1	R_2	R_3	R	R_f
1	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_{12}H_{25}$	0,37
2	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$C_{12}H_{25}$	0,33
3	$-C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_{12}H_{25}$	0,27
4	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_{14}H_{27}$	0,36
5	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_{14}H_{27}$	0,31
6	$-C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_{14}H_{27}$	0,25
7	$-C_{17}H_{35}-NH(CH_2)_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_{12}H_{25}$	0,23
8	$-C_{17}H_{35}NH(CH_2)_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_{14}H_{27}$	0,19

Tabelul 2

VALORILE R_f, PENTRU CLORURI DE TRIALCHILACETAT DE POLIOXIETILENNONILFENOLAMONIU

Nr. compus	R_1	R_2	R_3	R	R_f
9	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-CH_2CH_2(C_2H_4O)_8-O-C_6H_4-C_9H_{19}$	0,33
10	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-CH_2CH_2(C_2H_4O)_{34}-O-C_6H_4-C_9H_{19}$	0,15
11	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-CH_2CH_2(C_2H_4O)_8-O-C_6H_4-C_9H_{19}$	0,30
12	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-CH_2CH_2(C_2H_4O)_{34}-O-C_6H_4-C_9H_{19}$	0,12
13	$-C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2CH_2(C_2H_4O)_8-O-C_6H_4-C_9H_{19}$	0,20
14	$-C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2CH_2(C_2H_4O)_{34}-O-C_6H_4-C_9H_{19}$	0,10

Cromatografiile pe substanțele pure și, în consecință, metoda cromatografică în strat subțire a putut fi utilizată cu bune rezultate, pentru urmărirea reacției de cuaternizare.

S-a pornit de la faptul că mecanismul separării componenților prin cromatografie în strat subțire, că este asigurat, dacă eluentul folosit are putere de desorbție diferențiată, față de componenții analizați. În procesele de separare studiate, s-au folosit amestecuri de solvenți sărurilor cuaternare de amoniu, de tip cloracetat — nonilfenol etoxilat — trial-

Cu toate că substanțele pure au fost regăsite în amestecul de reacție, s-au dovedit a fi concludente numai analizele cu polaritate mare. La prepararea amestecurilor de solvenți, s-a ținut seama de diferențele ce există între polaritatea

Ing. LIGIA BOTEZ și dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice — București. Facultatea de Economia Industriei Construcțiilor și Transporturilor.

chilamoniu, în comparaţie cu cele de tip cloracetat de alchiltrialchilamoniu.
Conform reţetelor clasice, în vederea slăbirii legăturilor de adsorbţie între silicagel, folosit ca adsorbant, care are caracter acid, şi componenţii de separat, tensidele cationice, cu caracter acid sau bazic, în funcţie de structura lor, la formarea eluentului, s-au utilizat şi componenţi bazici, amoniacul, piridina sau trietilamina [6].

Partea experimentală

Condiţiile de separare prin cromatografie în strat subţire a clorurilor de trialchilamoniu sau trialchilpolioxialchilen nonilfenolamoniu sînt următoarele:
— metoda de separare monodimensională, ascendentă, pe plăci de sticlă 15 × 100 mm, cuvă saturată;
— soluţiile de cromatografiat, de concentraţii 1—2%, în metanol sau etanol, volum aplicat la start, 2—5 μl;
— suport adsorbant: silicagel G (Merk), grosime strat, 0,3—0,5 mm, activat la 110°C, timp de 1 oră;
— temperatura de lucru, 22—25°C;
— localizarea şi identificarea spoturilor s-a făcut cu vapori de iod şi reactiv Dragendorff.
În calitate de fază mobilă s-au testat amestecuri binare şi ternare, avînd următoarele compoziţii volumetrice:
I $CHCl_3$ saturat cu NH_3 — CH_3OH (80:20);
II $CHCl_3$ saturat cu NH_3 — CH_3OH — izo — C_3H_7OH (80:15:5);
III $CH_3COOC_2H_5$ — CH_3OH — $(C_2H_5)_3N$ (40:40:20);
IV $CHCl_3$ saturat cu NH_3 — CH_3OH — $C_2H_4Cl_2$ (80:15:5).
Structura chimică a sărurilor cuaternare de amoniu studiate se diferenţiază, atît prin substituenţii atomului de azot, cît şi prin radicalul R, integrat în urma reacţiei de cuaternizare, ceea ce influenţează comportamentul tensidelor, în analiza cromatografică în strat subţire.

Rezultate şi discuţii

Prin utilizarea diferitelor amestecuri de substanţe, folosite ca eluenţi, au fost obţinute rezultate asemănătoare în ceea ce priveşte valoarea R_f, pentru acelaşi compus cromatografiat. Spre deosebire de eluentul I, în cazul utilizării eluenţilor cu patru componenţi, valoarea R_f a aceluiaşi compus are valori mai mici. Această situaţie permite o separare mai bună cu eluentul I, în cazul urmăririi cromatografice, pe parcursul reacţiei de cuaternizare, unde, concomitent, în probă se află şi materiile prime, de la care se pleacă.
Pentru amestecurile de produse de tipul clorurilor de trialchil alchilamoniu sintetizate, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu eluentul I. Produsele sintetizate, cu un caracter acid mai pronunţat, cum e cazul compuşilor 1—8, s-au separat, de asemenea, mai bine, prin utilizarea în compoziţia eluenţilor a unor substanţe cu caracter bazic, cum este trietilamina.

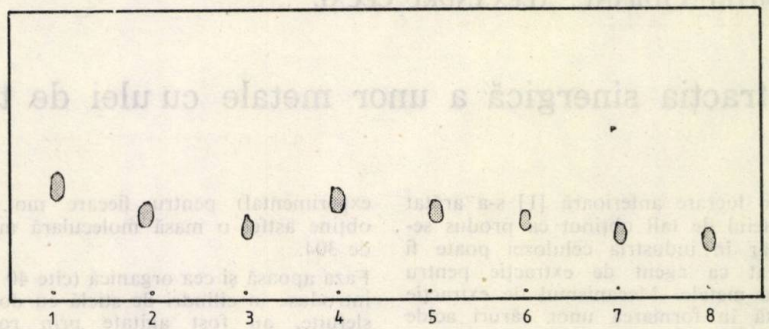


Fig. 1. Cromatogramele produselor prezentate în tabelul 1.

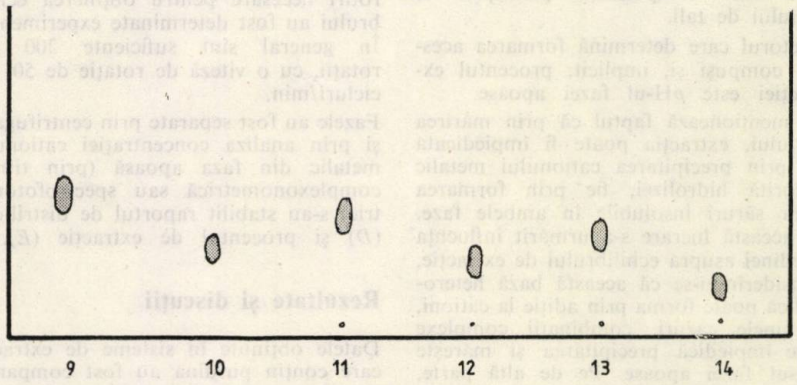


Fig. 2. Cromatogramele produselor prezentate în tabelul 2.

Rezultatele obţinute sînt reproductibile pentru toţi compuşii studiaţi, atît în stare iniţială, cît şi pe parcursul reacţiei de cuaternizare.
Din cromatogramele obţinute utilizînd eluentul I şi reactivul de identificare Dragendorff, se observă o migrare diferită a compuşilor studiaţi, conform figurilor 1 şi 2.
Datele experimentale obţinute au dus la stabilirea valorilor R_f, pentru clorurile de trialchilacetat de alchilamoniu, prezentate în tabelul 1, respectiv, pentru clorurile de trialchilacetat de polioxialchilennonilfenolamoniu, date expuse în tabelul 2.
Din datele prezentate, se observă că valotile R_f scad cu gradul de substituţie. În cazul derivaţilor de cloracetat nonilfenol etoxilat, datorită solubilităţii diferite a compuşilor, valorile R_f sînt relativ mari, comparabile cu acelea ale derivaţilor cu mase moleculare mai mici. Acest aspect poate fi atribuit unor efecte de polaritate ce apar datorită structurii sărurilor cuaternare de amoniu, de tip cloracetatnonilfenoletoxilat- trialchilamoniu, în comparaţie cu cele de tip cloracetat de alchil-, trialchil-amoniu.
În cazul sărurilor cuaternare de nonilfenoletoxilat, care au mase moleculare mai mari decît ale celor de trialchilamoniu, R_f-ul este mai mic, ceea ce se explică prin faptul că aceste substanţe sînt adsorbite şi eluate mai greu.
Pentru acelaşi grad de substituţie a atomului de azot cuaternar (N R_1 R_2 R_3), dar pentru substituenţi diferiţi, proveniţi de la agentul de cuaternizare, se remarcă o scădere a valorii R_f. Cea mai mică valoare corespunde sărurilor cuaternare de amoniu, provenite de la diamine.

Concluzii

Condiţiile de developare descrise oferă posibilitatea separării optime pe silicagel a derivaţilor de tip cloruri de trialchilacetat de alchilamoniu prin cromatografie în strat subţire. Lipsa „cozilor" la majoritatea cromatogramelor realizate dovedeşte că procesul se desfăşoară după izoterme aproape liniare; repartiţia substanţei în „pată" sau „spot" fiind uniformă, acest aspect facilitează măsurarea corectă a valorii R_f.
Reactivul Dragendorff este specific, pentru tipul de substanţe studiate.
În funcţie de structură, se obţin valori ale R_f diferite, specifice pentru fiecare substanţă sintetizată.
Astfel, chiar în lipsa unor substanţe standard, se pot face aproximaţii preliminare acceptabile, referitoare la identitatea produselor şi care au fost confirmate, ulterior, prin analize spectrale, în IR şi UV.
Corelările între comportarea în CSS şi structura derivaţilor au arătat că această tehnică cromatografică este adecvată, pentru identificarea şi dozarea compuşilor respectivi.

Bibliografie

1. TEICHERT, K. H., Deut. Apotheker Ztg. nr. 100, 1960, p. 203.
2. GRASSHOF, H., J. Cromatog., nr. 20, 1965, p. 165.
3. LENE, E. S., J. Cromatog., nr. 18, 1965, p. 426.
4. GASCOV, R. M., GOTTI, G., La Revista Italiana della sustanze grase, XLII, 1966, p. 174.
5. DARADICS, L., Rev. Chim., 28, nr. 11, 1977, p. 1098.
6. BÜRGER, K., Z. für Analyt. Chem., nr. 196, 1963, p. 259.

Intrat în redacţie: 20.XII.1982

DUMITRU CIOBANU, ALEXANDRU CECAL

Extracția sinergică a unor metale cu ulei de tall și piridină

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că uleiul de tall obținut ca produs secundar în industria celulozei poate fi utilizat ca agent de extracție pentru cîteva metale. Mecanismul de extracție constă în formarea unor săruri acide sau neutre între cationii din faza apoasă și acizii grași superiori și cei rezinici, care sînt componenții principali ai uleiului de tall.

Factorul care determină formarea acestor compuși și, implicit, procentul extracției este *p*H-ul fazei apoase.

Se menționează faptul că prin mărirea *p*H-ului, extracția poate fi împiedicată fie prin precipitarea cationului metalic datorită hidrolizei, fie prin formarea unor săruri insolubile în ambele faze. În această lucrare s-a urmărit influența piridinei asupra echilibrului de extracție, considerîndu-se că această bază heterociclică poate forma prin adiție la cationi, în unele cazuri, combinații complexe care împiedică precipitarea și mărește *p*H-ul fazei apoase. Pe de altă parte, complecșii formați pot fi mai solubili în faza organică, ceea ce ameliorează procentul de extracție.

Partea experimentală

S-au preparat soluții 10^{-2} M din azotații metalelor luate în studiu: Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Y(III), Cd(II), La(III), Hg(II) și Pb(II). Concentrația exactă a acestor soluții a fost stabilită gravimetric sau prin titrare complexonometrică [1]. Fazele apoase au fost obținute prin diluarea corespunzătoare a soluțiilor de azotați, astfel ca, în final, după corectarea *p*H-ului, acestea să fie de 10^{-3} M. Concentrația piridinei adăugate fazei apoase a variat între 10^{-3} și 10^{-1} M. Corecția *p*H-ului fazei apoase s-a făcut cu acid azotic 10^{-1} M sau cu hidroxid de sodiu 10^{-1} M.

Măsurătorile de *p*H au fost realizate cu ajutorul unui *p*H-metru de tipul MV-84.

Faza organică a constituit-o soluția de ulei de tall (purificat anterior), avînd concentrația de 10^{-1}—10^{-3} M. Diluția respectivă a uleiului de tall a fost făcută cu petrol lampant, fracțiunea distilată între 175 și 210°C.

Avînd în vedere că uleiul de tall purificat este un amestec de acizi grași superiori și acizi rezinici, masa moleculară medie a fost calculată considerînd cîte o grupă carboxilică (determinată experimental) pentru fiecare mol. Se obține astfel o masă moleculară medie de 304.

Faza apoasă și cea organică (cîte 40 ml), introduse în cilindri de sticlă cu dopuri șlefuite, au fost agitate prin rotire, într-un dispozitiv special [1], în jurul axei orizontale. Viteza și numărul de rotiri necesare pentru obținerea echilibrului au fost determinate experimental. În general sînt suficiente 200—300 rotații, cu o viteză de rotație de 50—70 cicluri/min.

Fazele au fost separate prin centrifugare, și prin analiza concentrației cationului metalic din faza apoasă (prin titrare complexonometrică sau spectrofotometric) s-au stabilit raportul de distribuție (D) și procentul de extracție (E).

Rezultate și discuții

Datele obținute în sisteme de extracție care conțin piridină au fost comparate cu cele corespunzătoare absenței acestei baze heterociclice (tabelul 1). Din tabel se constată că prezența piridinei influențează semnificativ procesul de extracție, obținîndu-se, în unele cazuri, chiar o extracție practic totală.

Echilibrele de extracție cu trei componenți: cation—acid carboxilic—piridină (cu formare de complecși), pot fi tratate aplicînd metode descrise în literatură [2—6].

Pentru exemplificare, s-a luat echilibrul de formare și de extracție a Cu(II) cu ulei de tall în prezența piridinei.

S-a arătat [1] că ionul Cu^{2+} formează cu uleiul de tall specii de tipul CuA_2, unde A reprezintă un anion cu grupă carboxilică. Avînd în vedere structura electronică și capacitatea de complexare a ionului Cu^{2+}, adiția piridinei (Py) are loc, cel mai probabil, prin echilibrele:

$$CuA_2 + Py \rightleftharpoons CuA_2Py;$$

$$\beta_1 = [CuA_2Py]/[CuA_2]\,[Py], \quad (1)$$

$$CuA_2 + 2Py \rightleftharpoons CuA_2Py_2;$$

$$\beta_2 = [CuA_2Py_2]/[CuA_2]\,[Py]^2, \quad (2)$$

Se adiționează maximum doi moli de piridină la un mol de tallat de cupru. Se poate demonstra [6] că la formarea celor doi complecși, ce corespund echilibrului (1), pentru concentrații mai mici de piridină, și echilibrului (2), cu concentrații mai mari de piridină, sînt valabile expresiile:

$$\frac{d \log \bar{D}}{d \log [Py]} = \frac{1 - \beta_1 [Py]}{1 + \beta_1 [Py]} \quad (3)$$

pentru echilibrul (1) și:

$$\frac{d \log \bar{D}}{d \log [Py]} = 2\,\frac{1 - \beta_2 [Py]^2}{1 + \beta_2 [Py]^2} \quad (4)$$

pentru echilibrul (2).

Aici $\bar{D}$ este raportul de distribuție corectat [6] ținînd seamă de extracția cuprului fără piridină, pe cînd [Py] este concentrația piridinei în faza apoasă, după instalarea echilibrului.

În figura 1 s-a redat dependența dintre log $\bar{D}$ și concentrația piridinei (log [Py]), pentru cazul extracției cuprului. De aici, se constată că în prezența unor concentrații mici de piridină predomină specia complexă de tipul CuA_2Py, deoarece panta dreptei este aproximativ egală cu unitatea.

Tabelul 1

EXTRACȚIA UNOR METALE ÎN PETROL LAMPANT CU ULEI DE TALL ȘI CU AMESTECUL ULEI DE TALL—PIRIDINĂ

Metalul	Extracția cu ulei de tall		Extracția cu ulei de tall și pridină (0,1 M)	
	domeniu de *p*H cu extracție maximă*	E, %	domeniu de *p*H cu extracție maximă*	E, %
Fe (II)	3,8—4	11	6 —6,3	100
Mn (II)	nu se extrage		5,2—5,8	81
Co (II)	nu se extrage		6,6—6,8	39
Ni (II)	nu se extrage		6,2—6,5	56
Cu (II)	3,0—4,0	26,5	5,6—6,0	90,9
Zn (II)	3,0—6,0	13,6	6,4—6,8	51
Y (III)	nu se extrage		6,0—6,3	99
Cd (II)	3,5—4,8	9,2	6,2—6,5	54,9
La (III)	4,6—4,8	40	5,0—6,0	99,4
Hg (II)	3,0—3,8	54,3	5,9—6,3	72,8
Pb (II)	4,2—5,7	22	3,0—3,9	92,2

* Peste aceste valori de *p*H are loc precipitarea cationilor metalici.

Dr. chim. DUMITRU CIOBANU, Universitatea „Al. I. Cuza", — Iași. Facultatea de Fizică.

Dr. chim. ALEXANDRU CECAL, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În asemenea cazuri se pot calcula constantele de stabilitate β_1 și β_2 ale complecșilor cu piridină rezultați din echilibrele (1) și (2), folosind în acest scop o relație de forma [6]:

$$\beta_1^2 \Delta_1 = \beta_2 \qquad (5)$$

în care:

$$\Delta_1 = (Q - Q_0)/Q_1$$

unde Q reprezintă coeficientul de repartiție a piridinei (între apă și petrol lampant); Q_0 — cel al sării CuA_2 și Q_1 — al speciei CuA_2Py, la concentrații mici de piridină (10^{-2} M), toate determinate experimental.

S-a determinat și coeficientul de repartiție a speciei CuA_2Py_2 folosind concentrații mai mari de piridină (10^{-1} M). Avînd în vedere că în acest din urmă caz extracția se fac într-un exces de piridină și că în faza organică se extrage numai specia CuA_2Py_2, s-a considerat că $Q_2 = D$.

Din figura 1 se determină concentrația piridinei pentru $\bar{D} = 0{,}5$, iar apoi, din relația dedusă de V a l e n t o v a [6]:

$$\log \beta_2 = -\log [Py]_{\bar{D}=0,5}$$

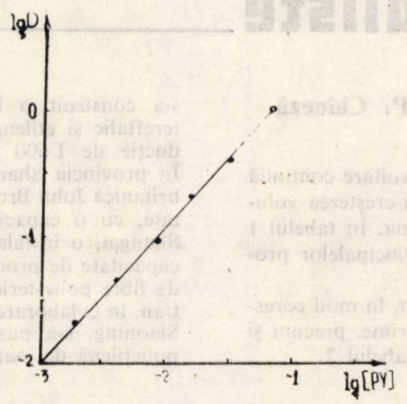


Fig. 1. Interdependența dintre log $\bar{D}$ și log [Py] în cazul extracției cuprului cu ulei de tall (10^{-1} M).

se calculează constanta de stabilitate β_2. Ținînd seamă de relația (5), precum și de celelalte mărimi, se poate calcula valoarea constantei β_1.

Din cele prezentate rezultă că parametrii ce caracterizează echilibrul de extracție a cuprului în prezența uleiului de tal[1] și a piridinei, sînt:

$$\log Q_1 = 1{,}10; \quad \log Q_2 = 1{,}81;$$

$$\log \beta_1 = 1{,}45 \text{ și } \log \beta_2 = 1{,}98$$

Avînd în vedere că din soluții care conțin numai piridină cuprul nu se extrage în petrol lampant, că în prezența uleiului de tall procentul de extracție este de 26,5% și în prezența uleiului de tall plus piridină acesta crește la 91% (tabelul 1), se poate considera că amestecul ulei de tall—piridină are un efect sinergic asupra extracției cuprului.

Bibliografie

1. CIOBANU, D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Iași, 1974.
2. IRVING, H. M., Solvent Extraction Chemistry, North Holland, Amsterdam, 1967, p. 91.
3. IRVING, H. M., AL-NIAIMI, N. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1965, p. 717.
4. AKAIWA, H., KAWAMOTO, J. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 1345.
5. DIAMOND, B. M., TUCK, D. G., Progress in Inorganic Chemistry, II, Interscience, New York, 1960, p. 122.
6. VALENTOVA, M., Coll. Czech. Chem. Commun., 35, 1970, p. 3538.

Intrat în redacție: 9.V.1980

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Volume C 14. Compounds with Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, Germanium. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. U. Uraniu. Volum suplimentar C 14. Compuși cu fosfor, arsen, stibiu, bismut și germaniu.** Springer Verlag, Berlin, 1981, 252 p.

Volumul C 14 încheie seria de fascicule care tratează combinațiile chimice ale uraniului. Seria C se referă la combinațiile așa-zise „simple" ale acestui metal (compuși binari, săruri), combinațiile complexe și derivații organo-metalici fiind descrișii în seria E, iar aliajele, în seria B.

Volumul C 14, întocmit de un grup de specialiști de la Centrul de Cercetări pentru Energia Nucleară de la Harwell (Anglia) și Centrul de Cercetări Nucleare din Karlsruhe (R.F.G.), descrie compușii care conțin uraniu și elementele grupei a 5-a (numite uneori „pnicogene": P, As, Sb, Bi) sau germaniu, însoțite și de oxigen, azot, sulf, selen, telur — ca al treilea component.

Continuînd numerotarea capitolelor din volumele anterioare ale seriei C, volumul C 14 începe cu capitolul 16, „Compuși ai uraniului cu fosforul". Este un capitol vast, care tratează compușii binari (fosfuri, de exemplu UP, U_3P_4, UP_2 și nitruri) și compușii uraniului cu fosfor și oxigen (fosfiți, hipofosfiți, fosfați de uraniu în diferite trepte de oxidare, inclusiv fosfați de uranil ; pirofosfați și polifosfați; fosfato-complecși ; derivați ai uraniului cu acizi fosforici substituiți, de exemplu tiofosfați, clorofosfați, compuși ai acizilor organofosforici). Sînt descrișii, de asemenea, compușii care se formează în sistemele ternare U-P-metal, U-P-N, U-P-S, U-P-Se, U-P-Te, U-P-C. Capitolul 17 are o structură asemănătoare și prezintă arseniurile binare (U-As, U_3As_4, UAs_2) și ternare (U-As-metal), compușii formați în sistemele U-As-N, U-As-S, U-As-Se, U-As-Te, U-As-P. Arsenații și arseniții au fost descrișii în volumul C 3, ceea ce explică, în parte, numărul mai redus de pagini ale acestui capitol, în comparație cu cel anterior.

Capitolul 18 reflectă un volum mai scăzut al cunoștințelor despre compușii uraniului care conțin stibiu: stibiuri binare (U_4Sb_3 USb, U_3Sb_4, USb_2) și ternare (U-Sb-metal), compuși cu uraniu, stibiu și nemetale.

Capitolul 19 prezintă, în mod analog, compușii cu bismut, iar capitolul 20, compușii cu germaniu.

Interesul pentru combinațiile uraniului este, fără îndoială, legat de aplicațiile acestui element în energetica nucleară. Astfel, se încearcă, în prezent, folosirea fosfurii UP și a arseniurii UAs drept combustibil nuclear în locul oxizilor de uraniu. Uneori, compușii binari ai uraniului cu fosfor, arsen sau stibiu („pnictide") manifestă interesante proprietăți electrice, magnetice și electronice (de exemplu proprietăți antiferomagnetice și feromagnetice). Sînt culese și sintetizate, în volumul recenzat, toate datele cunoscute despre prepararea, structura și proprietățile combinațiilor amintite. Volumul acoperă literatura publicată pînă în anul 1979.

Informațiile conținute în acest volum, deși se adresează unui cerc restrîns de specialiști, sînt de reală utilitate celor care lucrează în chimia uraniului.

I. HAIDUC

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei chimice în R. P. Chineză

În China, industria chimică a cunoscut o dezvoltare continuă în ultimii ani, dezvoltare ce se reflectă atît în creşterea volumului producţiei cît şi în diversificarea acesteia. În tabelul 1 se indică, în mii tone, evoluţia producţiei principalelor produse chimice, în perioada 1957—1981.

În paralel cu această dezvoltare, s-au dezvoltat, în mod corespunzător, şi resursele energetice de materii prime, precum şi producţia de oţel, după cum se prezintă în tabelul 2.

s-a construit o instalaţie de polietilentereftalat din acid tereftalic şi etilenglicol, la Nanjing, cu o capacitate de producţie de 1 600 t/zi.

În provincia Shantung, s-a construit în colaborare cu firma britanică John Brown o instalaţie de polietilenă de mare densitate, cu o capacitate de producţie de 140 000 t/an, iar la Shangai, o instalaţie de polietilenă de joasă densitate, cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an, precum şi o instalaţie de fibre poliesterice, cu o capacitate de producţie de 102 000 t/an, în colaborare cu un grup de firme japoneze. În provincia Siaoning, s-a pus în funcţiune o instalaţie de 35 000 t/an polietilenă de înaltă densitate, iar la Tientsin, a fost pusă în funcţiune o instalaţie de dimetiltereftalat, cu o capacitate de producţie de 90 000 t/an.

În anul 1984, va fi pusă în funcţiune, în cadrul combinatului petrochimic de la Lanzu, o instalaţie de răşini acrilonitril—butadien—stirenice, cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, precum şi o instalaţie de polistiren, de 5 000 t/an, în colaborare cu un grup de firme japoneze.

Industria de îngrăşăminte chimice şi de antidăunători va cunoaşte, în anii care urmează, o puternică dezvoltare, pentru a acoperi necesarul agriculturii, care, de asemenea, se prevede a realiza importante creşteri de producţie.

Tabelul 1

Anul	1957	1960	1965	1970	1975	1980	1981
Acid sulfuric	632	1 330	2 340	2 914	4 847	7 643	7 807
Carbid	49	243	440	696	983	1 520	1 513
Sodă calcinată	506	815	882	1 077	12 430	16 138	16 515
Hidroxid de sodiu	198	407	556	892	1 289	1 923	1 923
Amoniac						14 974	14 833
Îngrăşăminte chimice	151	405	1 726	2 435	5 247	12 321	12 390
din care:							
— îngrăşăminte cu azot	129	196	1 037	1 523	3 709	9 993	9 857
— îngrăşăminte fosfatice	22	193	688	907	1 531	2 308	484
Antidăunători	65	162	193	321	422	537	484
Etilenă	—	0,7	3	15	65	490	505
Materiale plastice	13	54	97	176	330	868	916
Cauciuc sintetic						123	125
Fibre chimice	0,2	10,6	50,1	100,9	154,8	450,3	527,3
din care:							
— fibre sintetice						314,1	384,7
Medicamente	2,2	7,5	10,5	21,5	30,5	40,1	37,3
Detergenţi						393	478
Săpun						852	933

Tabelul 2

Anul	1957	1960	1965	1970	1975	1981
Cărbuni, mil. t.	131	397	232	354	482	622
Ţiţei, mil. t.	1,5	5,2	11,3	30,7	77,1	101,2
Gaze naturale, mrd. m^3	0,1	1,0	1,1	2,9	8,9	12,7
Energie electrică, mrd. kWh	19,3	59,4	67,6	115,9	195,8	309,3
din care:						
Energie provenită din hidrocentrale, mrd. kWh	4,8	7,4	10,4	20,5	47,6	65,5
Oţel, mil. t	5,4	18,7	12,2	17,8	23,9	35,6

Ca urmare a hotărîrilor Congresului Naţional al Poporului al Republicii Populare Chineze, din decembrie 1982, dezvoltarea industriei chimice din China, în anii care urmează, va cunoaşte ritmuri şi mai mari, în cadrul măsurilor de ansamblu, privind modernizarea şi dezvoltarea întregii economii a Chinei. În cadrul acestei ample măsuri, la nivelul anului 1985, producţia de cărbune va creşte la 700 mil. t, cea de energie electrică la 362 mrd. kWh, cea de oţel la 39 mil. t, iar cea de ţiţei la 135 mil.t.

Unul din cele mai înalte ritmuri de dezvoltare atît în prezent, cît şi în anii care urmează, îl cunoaşte industria petrochimică. Astfel, în colaborare cu compania vest-germană Zimmer,

Chem. Ind. 6/1983.

M. L.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Stadiul actual și de perspectivă al utilizării gazelor naturale lichefiate pe plan mondial

În ultimul deceniu, utilizarea gazelor naturale lichefiate a cunoscut, pe plan mondial, o extindere extraordinar de rapidă, neîntîlnită în nici o altă resursă energetică, datorită, în principal, faptului că acestea pot înlocui fracțiunile petroliere și, respectiv, țițeiul, atît ca materie primă în industria petrochimică, cît și ca resursă energetică, fără ca instalațiile existente să sufere modificări importante, care să necesite investiții mari.

Primele livrări de gaze naturale lichefiate au început încă din anul 1964, din Algeria în Franța, la un nivel de 400 000 t/an. Acest contract, care trebuia să expire în anul 1976, a fost extins pînă în anul 1990.

În anul 1972, un al doilea contract, pentru o livrare anuală de 2,7 mil. t/an, a fost încheiat între Algeria și Franța, pe perioada 1972—1976. Înainte de expirare, acesta a fost extins pînă în anul 1998.

În sfîrșit, Algeria a încheiat, în anul 1982, un al treilea contract cu Franța, pentru livrarea a 4 mil. t/an gaze naturale lichefiate, care expiră în anul 2002. Cu prilejul încheierii acestui ultim contract, au avut loc negocieri îndelungate, în legătură cu prețul de livrare al gazelor naturale lichefiate, stabilindu-se, în final, un preț de bază de 5,12 $ /mil. BTU, pentru livrare f.o.b. Acest preț urmează să fie reanalizat, periodic, în funcție de prețul mondial al țițeiului. Compania care se ocupă de distribuția gazelor naturale în Franța, Gaz de France, suportă numai 86,5% din prețul de achiziție, restul, de 13,5%, urmînd a fi subvenționat de către statul francez.

În anul 1969, Algeria a început să livreze Spaniei 3,5 mil. t/an gaze naturale lichefiate, pe baza unui contract, care expiră în anul 2000.

În luna octombrie 1982, Algeria a început livrarea de gaze naturale lichefiate Belgiei, pe baza unui contract, ce expiră în anul 2002.

Întrucît terminalul belgian nu va fi pus integral în funcțiune, la întreaga capacitate, înainte de anul 1986, livrările se fac prin terminalele franceze, situație în care Belgia nu poate prelua, anual, întreaga cantitate contractată, de 4 mil. t/an, decît începînd din 1986.

Începînd din anul 1978, Algeria exportă în S.U.A. 0,9 mil. t/an gaze naturale lichefiate, pe baza unui contract, ce expiră în anul 1998, iar începînd din septembrie 1982, pe baza unui alt contract,ce expiră în anul 2002, Algeria exportă în S.U.A. alte 3,5 mil. t/an gaze naturale lichefiate.

Libia exportă în Spania, începînd din anul 1969, 1 mil. t/an gaze naturale lichefiate, pe baza unui contract, ce expiră în anul 1985.

În cea de-a doua jumătate a deceniului trecut, Japonia a devenit cea mai mare importatoare din lume de gaze naturale lichefiate, importînd anual circa 25 mil.t.

Primele importuri de gaze naturale lichefiate au început în anul 1969, din S.U.A., la nivel de 1 mil.t/an, pe baza unui contract, ce expiră în anul 1984, și care va fi extins cu încă 5 ani. În anul 1972, Japonia a început să importe din Brunei 5,6 mil. t/an gaze naturale lichefiate, pe baza unui contract ce expiră în anul 1993. Începînd din anul 1977 pe baza unui contract încheiat cu Abu Dhabi, care expiră în anul 1995, Japonia importă anual 2,2 mil. t/an gaze naturale lichefiate. Tot din același an Japonia importă din Indonezia 3,7 mil. t/an pe baza unui contract ce expiră în anul 1999 iar începînd din anul 1978 pe baza unui al doilea contract încheiat tot cu Indonezia (și care expiră tot în anul 1999), Japonia importă alte 5,3 mil. t/an gaze naturale lichefiate.

Din anul 1983, Japonia importă din Malaezia, pe baza unui contract ce expiră în anul 2008, următoarele cantități de gaze naturale lichefiate: 1,7 mil.t, în 1984, 4,5 mil. t în 1985 și cîte 6 mil. t/an, începînd din 1986 și pînă la expirarea contractului.

Indonezia a început să exporte Japoniei, pe baza unui contract încheiat în 1983, alte 3,2 mil. t/an, pînă în anul 2003, iar începînd din acest an, pe baza unui alt contract ce expiră în același an, alte 3,2 mil. t/an.

Franța și R. F. Germania au contractat cu Uniunea Sovietică importul, începînd din anul 1985, de gaze naturale nelichefiate, la un nivel echivalent cu 13,7 mil. t. gaze naturale lichefiate, anual, la un preț stabilit în anul 1982, de 4,70 $/mil. BTU, pentru Germania, și de 4,60 $/mil. BTU pentru Franța. Aceste prețuri urmează să fie revizuite, periodic, în corelare cu prețul țițeiului brut și a combustibililor lichizi, folosiți în scopuri menajere, în țările respective.

Italia a început să importe, pe conductă, gaze naturale din Algeria, la un preț de 4,41 $/mil. BTU, franco frontieră algero-tunisiană. Din acest preț, o,53 $/mil. BTU urmează a fi subvenționat de către stat.

În Australia, se preconizează punerea în funcțiune a unor instalații de lichefiere, care să livreze, începînd din luna aprilie 1987, circa 6 mil. t/an gaze naturale, Japoniei.

Japonia urmează, tot pe baza unor proiecte în curs de execuție, să importe, începînd cu anul 1986—1987, 2,9 mil. t/an gaze naturale lichefiate, din Canada, iar Indonezia urmează, din același an, să exporte Coreei de Sud 2 mil. t/an gaze naturale lichefiate.

Pe baza contractelor și a convențiilor încheiate, volumul total al importurilor de gaze naturale lichefiate urmează să atingă, în Japonia, 26 mil. t/an.

Proiectele în curs de realizare în nordul Africii și în Europa de vest (pentru terminale și extinderea rețelelor de distribuție) prevăd că, la nivelul anului 1986, importurile vest-europene să atingă 15 mil. t/an.

O serie de țări deținătoare de rezerve mari de gaze naturale intenționează ca, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, să pună în funcțiune instalațiile necesare pentru a deveni exportatoare. Dintre numeroasele proiecte în discuție se conturează a prezenta un grad de certitudine mai mare următoarele:

În Orientul Mijlociu, Quatarul intenționează să pună în funcțiune, pînă în anul 1990, instalații de lichefiere de pînă la 6 mil. t/an, iar Abu Dhabi, instalații cu o capacitate de 5 mil. t/an, în vederea exportului în Europa și Japonia.

În Orientul Îndepărtat, Bangladeșul prevede realizarea unei instalații de lichefiere de 3 mil. t, cu concursul unor firme japoneze, iar Thailanda, instalații de 1,5—3 mil. t/an; Malaezia prevede construirea unor instalații de pînă la 6 mil. t/an, iar Indonezia instalații de pînă la 10 mil. t/an.

O nouă regiune exportatoare de gaze naturale lichefiate se întrevede a deveni, în deceniul următor, vestul Africii. Pe baza studiilor și a proiectelor întocmite, se prevede ca Nigeria să își construiască instalații de lichefiere, cu o capacitate totală de pînă la 7 mil. t/an, iar Camerunul, instalații de pînă la 3 mil. t/an, realizarea acestora depinzînd de cerințele pieței, spre sfîrșitul actualului deceniu.

O altă zonă geografică potențial exportatoare de gaze naturale lichefiate pare să devină America de Sud. Astfel, Chile intenționează să realizeze instalații de lichefiere, cu o capacitate de producție de 1,5 mil. t/an, iar Argentina, instalații cu o capacitate de 4 mil. t/an, punerile în funcțiune ale acestora fiind determinate, ca și în cazul anterior, de evoluția consumului mondial de gaze lichefiate.

În Canada, se studiază posibilitatea lichefierii gazelor din Arctica, la un nivel de 2,5 mil. t/an, în vederea exportului în Franța, iar la Trinidat se prevede construirea de instalații de lichefiere, de 4,5—5,5 mil. t/an, tot în vederea exportului în Franța.

Norvegia intenționează să exporte fie pe conducte, fie în stare lichefiată, în deceniul următor, 6—8 mil. t/an gaze naturale, iar în Uniunea Sovietică, se preconizează exportul, din peninsula Sakhalin în Japonia, a circa 3 mil. t/an gaze naturale lichefiate. Oricum, realizarea acestor proiecte de viitor depinde, în mare măsură, de evoluția prețului țițeiului și de nivelul consumului mondial de țiței. Acești doi factori nu au fost deosebit de favorabili, în anul 1983, pentru extinde-

rea în ritmul preconizat a acestor proiecte și a altora, de mai mică amploare, ce se fac în prezent.
Cu toate acestea, consumul mondial de gaze naturale lichefiate se prevede a crește continuu, deoarece, în special în termocentrale, utilizarea lor în locul hidrocarburilor lichide se face cu un efort de investiții mult mai redus decît în cazul trecerii acestora pe cărbune și fără întreruperi în aprovizionarea cu energie. Pentru următoarele cîteva decenii, cel puțin în țările lipsite de resurse proprii de hidrocarburi și lipsite și de zăcăminte de cărbuni, importul de gaze naturale apare ca soluția cea mai eficientă, în momentul de față. Oricum, problema alimentării cu energie, în viitorul apropiat, va deveni, în toate țările, o problemă de stat.

Hydroc. Proc. nr. 6/1983.

M.L.

Evoluția producției mondiale de îngrășăminte fosfatice

Conform datelor publicate de British Sulphur Corporation, în revista Posphorus & Potasium (iulie-august 1983), producția mondială de roci fosfatice a scăzut de la 139 732 000 t, în anul 1980, la 139 416 000 t, în 1981, și, respectiv, la 121 929 000 t, în anul 1982. În aceste condiții, producția mondială de roci fosfatice din anul 1982 marchează o scădere de 12,5%, față de cea realizată în 1981. Diferența de producție dintre cei doi ani, de 17,5 mil. t, se datorește, în principal (93% din total), reducerii producției de roci fosfatice din S.U.A., cu 16,2 mil. t, în 1982, față de anul 1981. În aceste condiții, ponderea producției S.U.A. în producția mondială de roci fosfatice a scăzut de la 38,5%, în anul 1981, la 30,7%, în 1982. În schimb, în Uniunea Sovietică, producția de roci fosfatice a crescut, în anul 1982, cu 1,2%.
În Maroc, în anul 1982, producția de roci fosfatice a scăzut cu 9,3%, față de anul 1981, situîndu-se astfel cu 5,1% sub nivelul atins în anul 1980.
În celelalte țări africane, cu excepția Algeriei și a Africii de Sud, producția de roci fosfatice a marcat, în anul 1982, de asemenea, reduceri care, pe ansamblul continentului african, au dus la un volum total de producție de 30 285 000 t, respectiv, cu 3,2 mil. t sub cel realizat în 1981, ceea ce reprezintă o scădere de 9,6%.
În Asia, s-au înregistrat sporuri de producție de roci fosfatice, în anul 1982, în majoritatea țărilor ce dețin astfel de zăcăminte.
Astfel, în China, producția de roci fosfatice a crescut, în anul 1982, cu 3,4% atingînd 11 228 000 t; în Israel, a crescut cu 14,5%, atingînd 2 717 000 t; în Siria, cu 10,4%, atingînd 1 455 000 t; în Iordania, cu 4,4%, atingînd 4 431 000 t, așa încît, pe ansamblul continentului asiatic, producția de roci fosfatice a crescut de la 21 662 000 t, în 1981, la 23 090 000 t în 1982.
În Oceania, producția de roci fosfatice a marcat o ușoară creștere în anul 1982, atingînd 1 568 000 t, față de 1 504 000 t, în 1981, iar în America Latină, a crescut de la 3 054 000 t în 1981, la 3 194 000 t, în 1982.
În țările capitaliste vest-europene, producția de roci fosfatice a marcat o ușoară scădere, de la 368 000 t, în 1981, la 358 000 t, în 1982.
Scăderea producției mondiale de roci fosfatice se datorește, în principal, reducerii consumului mondial de îngrășăminte fosfatice și se reflectă și prin evoluția consumului mondial de roci fosfatice, care manifestă o tendință continuă de scădere.
Astfel, acesta a atins, în anul 1982, 43,4 mil. t, ceea ce reprezintă o scădere de 5%, față de anul 1981, și de 20,4%, față de nivelul maxim, atins în anul 1974.
Marocul, cel mai mare exportator de roci fosfatice, și-a redus exportul, în anul 1982, la 13 976 000 t, față de 15 635 000 t, în 1981, respectiv, cu 1,7 mil. t, iar, față de anul 1980, cu 2,5 mil.t. S.U.A. a exportat, în anul 1982, 9 727 000 t, față de 10 547 000 t, în 1981 și de 14 316 000 t, în anul 1980.
Deși în anul 1982, Iordania, Tunisia și Israelul și-au mărit volumul exportului de roci fosfatice, acesta nu a ajuns la nivelul celui realizat în anul 1980.

Volumul importului de roci fosfatice, exprimat în mii tone pe zone geografice, care reflectă, de fapt, volumul consumului acestora, a evoluat, în perioada 1980—1982, după cum se arată în tabelul 1, în mii t:

Tabelul 1

	1980	1981	1982
Total mondial	52 084	45 701	43 428
din care:			
Țările vest-europene	22 732	20 561	18 918
Țările est-europene	11 006	10 670	10 660
Africa	84	76	33
America de Nord	4 076	3 080	2 384
America Latină	2 050	1 780	1 545
Asia	8 291	6 589	6 889
Oceania	3 844	2 165	2 868

Exportul mondial de îngrășăminte fosfatice manifestă tendințe similare cu cele ale producției de roci fosfatice. Astfel, el a scăzut, în mii t P_2O_5 de la 6 519, în anul 1980/1981, la 5 576, în anul 1981/1982.
Pe zone geografice, evoluția exportului de îngrășăminte fosfatice, exprimat în mii t. P_2O_5, a evoluat, după cum se vede în tabelul 2.

Tabelul 2

	1980/81	1981/82
Europa de Vest	1 516	1 419
Europa de Răsărit	568	562
America de Nord	3 442	2 659
America Centrală	43	22
America de Sud	15	10
Africa	428	623
Asia	506	281
Oceania	1	—

Scăderea exportului mondial de îngrășăminte fosfatice cu circa 0,9 mil. t P_2O_5 și, respectiv, cu 14,5%, în anul 1981/82, față de anul 1980/81, se datorește, în cea mai mare măsură (77%), reducerii exportului mondial de fosfat diamonic, de la circa 3 mil. t P_2O_5 la 2,2 mil. t P_2O_5. Ca urmare a acestei reduceri, ponderea fosfatului diamonic în comerțul internațional de îngrășăminte fostatice a scăzut de la 45,2% din totalul de P_2O_5, în 1980/81, la 39,8% P_2O_5, în anul 1981/82.
Exportul mondial al altor îngrășăminte complexe a scăzut, în 1981/82, cu 6,8%, față de anul 1980/81, iar exportul mondial de superfosfat triplu a rămas, în anul 1981/82, la nivelul celui atins în 1980/1981. Alte tipuri de îngrășăminte fosfatice, ca de exemplu superfosfatul simplu sau triplu, zgurile bazice, roca măcinată etc. au manifestat, de asemenea, o tendință de scădere.
Așa cum rezultă din tabelul 2, cea mai mare reducere a exportului de îngrășăminte s-a înregistrat în America de Nord (0,8 mil. t P_2O_5, respectiv, 83% din totalul reducerii exportului mondial) ponderea exportului acestui continent în exportul mondial de îngrășăminte fosfatice scăzînd, în 1981/82, la 47,7% din exportul mondial, față de 52,8%, cît era în anul 1980/81.
Exportul de îngrășăminte fosfatice din țările vest-europene a scăzut, în anul 1981/82, cu numai 0,1 mil. t P_2O_5, față de anul anterior, dar ponderea exportului acestei zone în exportul mondial de îngrășăminte fosfatice a crescut de la 23,3%, în anul 1980/81, la 25,4%, în anul 1981/82.
Importurile de îngrășăminte fosfatice în țările vest-europene au scăzut, în anul 1981/82, cu 14,2%, față de anul 1980/81 această zonă rămînînd, totuși, cea mai mare importatoare de

îngrăşăminte fosfatice, ponderea importului ei în importul mondial fiind de 32,6%.
Importurile de îngrăşăminte fosfatice în ţările Asiei au scăzut, în anul 1981/82, cu 21,9%, iar, în America de Sud, cu 46,7%, faţă de anul 1980/81.
În anul 1983, deşi primele luni păreau mai promiţătoare, la mijlocul anului situaţia s-a deteriorat, din nou. Astfel, preţul fosfatului diamoniac, care la începutul anului atinsese 169—172 $/t f.o.b. US Gulf, în vrac, a scăzut, la mijlocul anului, la 160 $/t, în aceleaşi condiţii de livrare. Acest preţ a fost confirmat şi de un contract important, încheiat de China, şi de altul, încheiat de Japonia. Pentru livrările de la sfîrşitul anului s-au obţinut creşteri de preţuri de pînă la 170 $/t f.o.b.
În ceea ce priveşte superfosfatul triplu, acesta s-a negociat pe la mijlocul anului trecut, la preţuri variind între 125 şi 137 $/t f.o.b. U.S. Gulf, manifestînd tendinţe de creşteri mici, pînă la sfîrşitul anului.
Foarte controversat este preţul acidului fosforic, care, în primul semestru al anului 1983, a fost livrat Indiei, cu 372,50 $/t P_2O_5 c.&f. şi 390 $/t P_2O_5 c.&f. Indoneziei. Pe la mijlocul anului, însă, ţările nord-africane şi S.U.A. au oferit Indiei acidul fosforic la preţul de 335 $/t P_2O_5 c.&f. care corespunde unui preţ f.o.b. de 275 $/t P_2O_5, în porturile din nordul Africii, şi de 265 $/t P_2O_5, în porturile S.U.A.
În ceea ce priveşte îngrăşămintele complexe, volumul tranzacţiilor, în primul semestru al anului 1983, a fost redus. În S.U.A., îngrăşămîntul 12—24—12 a fost livrat Indiei, la preţul de 200,4 $/t c.&f., însăcuit, iar preţul curent al îngrăşămîntului 15—15—15, în S.U.A., variază între 135 şi 145 $/t, situaţie în care eficienţa producţiei de îngrăşăminte complexe pentru export apare extrem de greu de realizat.
Din datele prezentate rezultă că, deşi în ţările subdezvoltate necesarul de îngrăşăminte fosfatice este în creştere, în vederea sporirii producţiei agricole şi a reducerii malnutriţiei, consumul de îngrăşăminte fosfatice manifestă tendinţe de scădere, datorită faptului că acestea nu dispun de mijloace financiare pentru a le achiziţiona, iar producătorii de îngrăşăminte fosfatice, care în multe ţări lucrează cu instalaţiile pe care le deţin sub capacităţi, nu pot reduce, în continuare, preţurile, pe baza tehnologiilor pe care le deţin.

Phosph. & Potas. 126/1983 M.L.

Evoluţia comerţului mondial de îngrăşăminte potasice

Ca şi în cazul îngrăşămintelor cu azot sau a celor fosfatice, exportul mondial de îngrăşăminte potasice a manifestat, în ultimul timp, o tendinţă de scădere, generată, practic, de aceleaşi cauze. Astfel, numai în anul 1981/82, exportul mondial de îngrăşăminte potasice, exprimat în mii t K_2O, a scăzut cu 10,5%, respectiv, cu 1,8 mil. t K_2O, atingînd 15,5 mil. t K_2O, faţă de anul 1980/81. În raport cu anul 1979/80, volumul mondial al exportului de îngrăşăminte potasice al anului 1981/82 reprezintă o scădere, de 3,7%.
Dintre cele două produse principale (clorura şi sulfatul de potasiu), cel care a prezentat cea mai mare scădere a exportului (85% din scăderea totală) a fost clorura de potasiu, reducerea volumului exportului acesteia, în anul 1981/82, faţă de 1980/81, reprezentînd 1,5 mil. t K_2O. Exportul mondial de sulfat de potasiu s-a redus, în 1981/82, cu numai 100 000 t/K_2O, respectiv, cu 10,9%.
Exportul de săruri de potasiu, sub formă de îngrăşăminte complexe, a scăzut cu 4,7%, în 1981/1982, faţă de anul anterior.
Cele mai mari reduceri în exportul de îngrăşăminte potasice s-au înregistrat în America de Nord (1,7 mil. t K_2O mai puţin decît în 1980/81), situaţie în care această zonă a exportat cu numai 100 000 t K_2O mai mult decît ţările est-europene, în anul 1981/82. Singura zonă geografică în care s-a înregistrat o creştere a exportului de îngrăşăminte potasice a fost Europa de Răsărit (3,7%). În Europa de Vest, s-a înregistrat, în anul 1981/82, o scădere a exportului cu 8,9%, iar în Asia, cu 3,4%, faţă de anul 1980/81.

În ceea ce priveşte importurile de îngrăşăminte potasice, exprimate în mii t K_2O, acestea au evoluat după cum se prezintă în tabelul 1:

Tabelul 1

	1980/81	1981/82
Total mondial	17 267	15 479
din care:		
Europa de Vest	3 617	3 292
Europa de Răsărit	2 911	3 386
America de Nord	4 908	4 283
America Centrală	486	350
America de Sud	1 453	706
Africa	447	447
Asia	3 224	2 764
Oceania	222	253

Din examinarea tabelului 1, rezultă că, în America de Nord, importul de îngrăşăminte potasice a scăzut, în 1981/82, cu 12,7%, faţă de anul anterior, iar în America de Sud, scăderea importului a fost de peste 50%, în aceeaşi perioadă. Ţările Americii Centrale se situează într-o poziţie intermediară, importul acestora fiind, în anul 1981/82, cu 28% mai mic decît în anul 1980/81. Din importul total mondial de îngrăşăminte potasice, importul Americilor, care a reprezentat, în anul 1979/80, 41,6%, a scăzut la 39,6%, în anul 1980/81, şi, respectiv, la 34,6%, în anul 1981/82.
Singurele ţări care manifestă o tendinţă continuă şi constantă de creştere a importurilor şi, implicit, a consumului de îngrăşăminte potasice sînt ţările socialiste din răsăritul Europei, unde, în anul 1981/82, importul a crescut cu 16,3%, faţă de anul 1980/81, cînd a crescut cu 16,7%, faţă de anul 1979/80.
În aceste condiţii, în anul 1981/82, importul de săruri de potasiu al ţărilor est-europene a depăşit, în valori absolute, pe cel al ţărilor vest-europene, care a suferit o scădere de 9%, în anul 1981/82, faţă de 1980/81, cînd a scăzut cu 5,6%, faţă de anul 1979/80.
Importul de îngrăşăminte potasice al ţărilor din Asia a scăzut cu 14,3%, în 1981/82, faţă de anul 1980/81.
Nici în anul 1983 nu s-a realizat o îmbunătăţire a situaţiei prezentate, în sensul apariţiei unor cereri suplimentare.
În aceste condiţii, preţurile nu au marcat vreo tendinţă de creştere, clorura de potasiu oferindu-se în condiţii f.o.b. Vancouver, la 71—74 $/t. În porturile vest-europene (Hamburg) clorura de potasiu se oferă, în condiţii f.o.b.,la 68,50 $/t.
În ceea ce priveşte sulfatul de potasiu, şi preţul acestuia a rămas de-a lungul anului 1983 staţionar, la nivelul de 175—205 $/t f.o.b. U.S Gulf sau U.S. West Coast.
În Europa, în primul semestru al anului 1983, s-a practicat un preţ similar, Iranul achiziţionînd circa 30 000 t sulfat de potasiu însăcuit, la preţul de 193 $/t f.o.b., Antwerp. Mai recent, în acelaşi port, sulfatul de potasiu, în vrac, s-a oferit la 174 $/t f.o.b.
Şi în cazul îngrăşămintelor potasice, ca şi în cazul celor fosfatice şi azotoase, unii experţi apreciază că consumul acestora este cu mult sub necesarul real, mai cu seamă în ţările slab dezvoltate, în care lipsa de îngrăşăminte se resimte tot mai acut, dar în care presiunile exercitate de criza economică mondială se resimt mult mai puternic decît în statele cu o economie dezvoltată.
Declinul consumului mondial de îngrăşăminte chimice din perioada actuală se va resimţi, după părerea specialiştilor, pe o perioadă de timp mai îndelungată, în nivelul recoltelor agricole, cu precădere în ţările în care şi în prezent malnutriţia şi subnutriţia se resimt, situaţie în care, o nouă ordine economică mondială se impune, mai mult decît oricînd în trecut. Apelurile ţării noastre la iniţierea acestei ample şi complexe acţiuni vin în sprijinul redresării economiei mondiale şi, în cadrul acesteia, şi a măsurilor necesare asigurării

hranei întregii omeniri, pentru care dezvoltarea producției mondiale de îngrășăminte constituie, alături de alte măsuri agrotehnice, un mijloc principal de soluționare a acestei probleme.

Phosph & Potas. nr. 126/1983

M.L.

Unele tendințe în industria petrochimică vest-europeană

Industria petrochimică vest-europeană, care trece prin mari dificultăți, a constituit, în ultimele luni, obiectul unor ample analize, din care unele au fost recent date publicității. Din ele se desprind următoarele aspecte:

— majoritatea prognozelor efectuate numai cu cîțiva ani în urmă, cu privire la evoluția consumului de hidrocarburi, în scopuri energetice, precum și de produse petrochimice au fost infirmate de realitate, consumul acestora manifestînd o tendință continuă de scădere, care a dus la o reducere corespunzătoare a gradului de utilizare a capacităților de producție, existente în țările vest-europene;

— în evoluția prețului țițeiului, incertitudinea a devenit un factor de bază în luarea unor decizii, privind modernizarea actualelor instalații. Conform unui studiu efectuat recent de către Administrația de Informații Energetice (E.I.A.) de pe lîngă Departamentul Energiei din S.U.A., se prevede că prețul barilului de țiței (exprimat în prețurile anului 1982), se va reduce, de la 30 $, în 1983, la 25 $, în 1985 și că, urmare a tendinței continue de reducere a consumului mondial de țiței, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, în prețuri constante, el nu va prezenta tendințe de creștere.

— Pentru a rezolva dificultățile determinate de existența unor capacități de producție excedentare și de pierderile financiare generate, majoritatea companiilor petrochimice vest-europene optează pentru închiderea instalațiilor mici, cu costuri de producție ridicate, dar un consens pe această linie nu s-a realizat.

Atît cercetătorii, cît și proiectanții sînt preocupați de eliminarea acestor mari dificultăți prin alte căi, ca, de exemplu:

— optimizarea sau, mai precis, minimizarea consumurilor energetice, realizarea unor tehnologii noi, bazate, în principal, pe folosirea de catalizatori noi, care să permită obținerea în instalațiile existente, cu sau fără mici modificări, producții mai mari, cu consumuri energetice mai mici și cu produse secundare sau deșeuri minime;

— modificarea structurii actualelor rafinării, prin completarea acestora cu instalații corespunzătoare obținerii unor cantități cît mai mari de produse albe și de materii prime necesare industriei petrochimice, în dauna unor subproduse ce nu își găsesc pe piață o desfacere corespunzătoare;

— reducerea cheltuielilor de întreținere și reparații.

În sectorul petrochimic, dificultățile sînt, de asemenea, deosebite, în principal, datorită excedentului de capacități de producție. În țările industrializate, excedentul de etilenă este atît de mare, încît s-au închis nu mai puțin de 18 instalații de piroliză.

Această situație nu trebuie să ducă la falsa concluzie că nu se vor mai construi instalații noi de piroliză, în țările ce dispun de gaze de sondă și de țiței ieftin. Conform unor estimări recente, care confirmă, încă o dată, că, în cursul actualului deceniu, în care industria petrochimică se va muta în țările ce dispun de materii prime ieftine, se apreciază, că, în aceste țări, pînă în anul 1 990, se vor construi circa 25 de instalații de piroliză.

În ceea ce privește producția de materiale plastice, se apreciază că aceasta va cunoaște o ușoară creștere, ca urmare a extinderii utilizării lor în noi domenii de activitate, unde vor înlocui produsele la a căror realizare sînt necesare cantități mai mari de energie, sau se vor realiza polimeri noi cu proprietăți superioare celor existente.

Multe companii petrochimice și chimice vest-europene își orientează preocupările pe linia obținerii unor produse chimice de sinteză fină, de medicamente sau intermediari, cu structură complexă, și la care consumul de hidrocarburi, sau de derivați ai acestora, va fi mai redus, dar care implică tehnologii de vîrf.

Unele companii petrochimice vest-europene și nord-americane și-au orientat investițiile de profil spre țări bogate în țiței și gaze de sondă, cum sînt Arabia Saudită și Mexicul, apreciind că, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, etilena necesară industriei petrochimice vest-europene și nord-americane va fi livrată la costuri mai mici, de către aceste țări.

Organizațiile de engineering și de furnizor general, din țările capitaliste, se orientează, pe de o parte spre țările din Orientul Mijlociu, unde își oferă proiectele și experiența pentru instalații gigant, care, după părerea lor, în S.U.A., Europa de Vest și Japonia nu se vor construi, iar, pe de altă parte, își diversifică profilul de activitate pe instalații de epurarea apelor sau a gazelor reziduale, pe instalații de gazeificare sau lichefiere a cărbunilor, pe modificări și adaptări ale instalațiilor existente, pentru funcționarea acestora cu consumuri energetice mai reduse, sau cu capacități mai mari, ca urmare a înlocuirii catalizatorilor existenți, cu alții mai activi etc.

În general, trebuie subliniat faptul că, în prezent, principalul obiectiv al noilor investiții îl constituie reducerea consumurilor energetice, sub orice formă, pentru reducerea costurilor de fabricație, mai ales în țările care nu dispun de resurse proprii și ieftine de hidrocarburi.

Trecerea, încă timidă dar continuă, de la hidrocarburi la cărbune, în centralele termice și termoelectrice, datorită efortului mare de investiții pe care îl implică această operație, face ca rafinăriile vest-europene să fie supuse unor procese de reprofilare, în vederea reducerii continue, a producției de combustibili grei, în favoarea fracțiunilor de hidrocarburi ușoare (benzină, motorină etc.).

Hydroc. Proc. 7/83.

M.L.

Noi tendințe de înlocuire a hidrocarburilor

O importantă companie suedeză a anunțat recent că a trecut la realizarea unui complex de chimizare a cărbunilor, ce va dispune de următoarele capacități de producție:

— 700 000 t/an metanol, ce va fi utilizat ca adaos la benzine, pentru reducerea consumului acesteia;

— gaze combustibile, pentru înlocuirea, în termocentrale, a hidrocarburilor lichide, în vederea producerii, anual, a 2,5 mrd. kWh;

— apă caldă pentru termoficarea orașului Stockholm.

La proiectarea acestui complex, participă companiile de enginering ASEA (Suedia) și Uhde (R. F. Germania).

Gazeificarea cărbunilor, la un nivel de 1,6 mil. t/an, se va realiza pe baza procedeului Texaco. Etapa finală de realizare a acestui complex este prevăzută pentru anii 1 988—89.

În S.U.A. a început construcția a două mari complexe, care vor valorifica șisturile bituminoase și turba. Primul, aparținînd companiei Paraho-Ute, amplasat la Utah, va produce, zilnic, 14 105 barili de hidrocarburi, prin hidrotratarea uleiurilor rezultate din șisturile bituminoase, valoarea de investiție necesară acestui complex se apreciază că va depăși un miliard de dolari, iar punerea în funcțiune este prevăzută pentru anii 1986—87.

Cel de-al doilea complex va valorifica turba, urmînd să producă, anual, 287 000 t hidrocarburi lichide, echivalînd cu 960 000 barili de țiței. Punerea în funcțiune a acestui complex, care va costa 161 mil, $, este prevăzută pentru anul 1986.

Compania nord-americană Lummus experimentează, pe scară largă, procedeul de lichefiere a cărbunilor, în două faze, în vederea industrializării lui întrucît dintr-o analiză recent efectuată de către Institutul de Cercetări al Energiei Electrice (EPRI), a rezultat că acest procedeu prezintă, în comparație cu procedeele convenționale, cele mai multe avantaje.

Toate cercetările axate pe obținerea de combustibili sintetici, în vederea eliminării consumului de fracțiuni petroliere, sînt sprijinite de către administrația S.U.A. întrucît se consideră necesar ca, pînă la sfîrșitul acestui secol, producția acestora, pe scară largă, industrială, să devină o realitate.

Hydroc. Proc. 7/1983.

M.L.

• tehnico-științifice

Trecerea unei instalații de piroliză sub controlul calculatorului

La Porvoo, în Finlanda, a fost trecută sub controlul calculatorului o instalație de piroliză, aparținînd companiei Neste Oy. Această instalație, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an etilenă, a fost pusă în funcțiune în anul 1971, în cadrul unui complex petrochimic, și este alcătuită din nouă cuptoare de piroliză, ce folosesc ca materii prime benzina, n-pentanul, fracțiunea C3—C4, precum și anumite fracțiuni, ce se recirculă. Temperatura de funcționare a cuptoarelor de piroliză este de 800—850°C.

Fracțiunile grele, rezultate din procesul de piroliză, sînt separate de celelalte produse, într-o coloană de fracționare, ce funcționează la temperaturi ridicate (circa 110°C), după care, fracțiunea ușoară este răcită și apoi comprimată, la 36 at. După separarea hidrogenului, produsele rămase sînt răcite în continuare la —100°C pentru demetanizare. De aici, produsele sînt trecute printr-o coloană de deetanizare (—10°C și 25 at), de unde, pe la partea superioară, se degajă acetilena, etilena și etanul, iar, pe la partea inferioară, fracțiunile C3-C4. Etilena, împreună cu acetilena și etanul, trec printr-un reactor de hidrogenare, și, apoi, printr-o coloană de separare, ce funcționează la temperatura de —30°C și presiunea de 20 at, condiție în care etilena se separă de etan. Fracțiunile C3 și C4, evacuate pe la baza coloanei de deetanizare, sînt separate cu ajutorul altor două coloane de fracționare, și, anume, printr-o coloană de depropanizare și printr-o coloană de debutanizare.

Trecerea acestei instalații sub controlul calculatorului electronic s-a făcut de către inginerii compartimentului de proiectare a companiei Neste, în colaborare cu cei care au proiectat inițial instalația. Decizia de trecere a instalației pe control de calculator s-a luat în urma unui mare număr de experimentări, analize de laborator și a simulării pe calculator. Ea a avut, în final, următoarele obiective:

— stabilizarea și optimizarea funcționării cuptoarelor de piroliză;
— creșterea gradului de recuperare, printr-un control continuu, a principalelor coloane, din secția de temperaturi joase;
— reducerea consumurilor energetice și a debitelor de fracțiuni ce se reciclează;
— reducerea pierderilor de etilenă, în coloana de hidrogenare a acetilenei;
— obținerea de informații mai complete de către operatori, cu privire la funcționarea instalației.

Instalația de piroliză a fost, inițial, echipată cu 350 de aparate de control analoge convenționale. Dintre variantele studiate, s-a ales varianta cea mai economică și anume cea a înlocuirii a 160 de aparate de control, analoge cu altele similare, compatibile a fi cuplate cu calculatorul electronic și capabile să acționeze electromotoare.

Vechile cromatografe cu gaz au trebuit, de asemenea, să fie înlocuite.

Noua soluție implică utilizarea a patru cromatografe cu gaz, care analizează compoziția a 18 fluxuri de gaze, la sistemele de încălzire, un cromatograf de gaz, pentru analizarea celor două fluxuri de gaze cu care se alimentează instalația de piroliză și alte 4 cromatografe cu gaz, pentru analizarea compoziției gazelor, în opt puncte din instalația de separare, ce funcționează la temperaturi joase.

Toate cromatografele cu gaz sînt controlate cu ajutorul unor microcalculatoare și sînt legate la calculatorul general.

Sistemul de control al întregii instalații de piroliză constă din două subsisteme, și anume:

— subsistemul A, destinat sistemelor de încălzire și optimizare a părții calde din instalație, și
— subsistemul B, care controlează și optimizează secția de temperaturi joase.

Între cele două subsisteme, echipate cu calculatoare electronice de generația a patra, informațiile se transmit cu o viteză foarte mare. Camera de control a întregii instalații are două stații de operatori, independente, și anume, una pentru partea de instalație de temp raturi ridicate și cealaltă, pentru partea de instalații de temperaturi joase. Fiecare stație este echipată cu un ecran de televiziune, în culori, și cu un panou cu butoane. Operatorii pot obține, cu ușurință, prin simplă apăsare pe buton, copia după tot ce se afișează.

Pentru exploatarea instalației, operatorii folosesc afișările procesului, afișările de control și cele care indică tendințele de evoluție a procesului.

Afișările procesului dau o imagine clară și instantanee a principalilor factori variabili ai procesului. Afișările de control indică diagramele de strategie a calculatorului, pentru reglarea instalației, în vederea funcționării ei, în condiții optime.

Din experiența acumulată, a rezultat că, prin trecerea instalației sub controlul calculatorului, principalii indicatori se modifică, după cum urmează: (cifrele din tabel reprezintă randamente, exprimate în procente, față de cantitatea de materie primă utilizată):

	înainte	după
Hidrogen și metan	19	21
Etilenă	32	34
Fracție C_3	19	17
Fracție C_4	8	7
Pierderi de etilenă la hidrogenarea acetilenei	0,3—0,4	0
Pierderi de etilenă în coloana de demetanizare, % din distilat	>2	<0,3
Pierderi de etilenă în coloana de fracționare a acesteia, % din produsul de la baza coloanei	>2	<0,1

Din datele din tabel rezultă că, urmare a introducerii instalației sub controlul calculatorului electronic, se îmbunătățesc randamentele în produse mai valoroase. În ceea ce privește consumul energetic total al instalației, acesta rămîne neschimbat.

Hydroc. Proces. 6/1983

M.L.

O cale suplimentară pentru reducerea consumurilor energetice în industria petrochimică — înlocuirea electromotoarelor

Dintr-un studiu recent efectuat, în industria petrochimică și în industria chimică din S.U.A., de către Departamentul Energiei, a rezultat că una din căile principale de reducere a consumurilor energetice constă din înlocuirea electromotoarelor existente, standard, cu altele noi cu eficiență sporită.

Conform acestui studiu, costul energiei electrice a crescut, în ultimii ani, în mod continuu, după cum se prezintă în tabelul 1, în Ø/kWh:

Tabelul 1

1970	1,6
1971	1,7
1973	1,8
1975	2,7
1977	3,2
1979	3,7
1981	5,0
1983	6,0

iar pentru anul 1985, se întrevede un preț de 6,8 Ø/kWh.

În întreaga industrie din S.U.A., Departamentul Energiei a constatat că 80% din consumul de energie electrică revine electromotoarelor, așa încît îmbunătățirea randamentelor acestora constituie o resursă importantă de economisire a energiei. În industria petrochimică, con-

sumul de energie electrică al electromotoarelor reprezintă 83% din consumul total de energie electrică al acestei ramuri, iar în industria chimică, consumul de energie electrică al electromotoarelor reprezintă 63% din consumul de energie electrică al acestei ramuri. Ca urmare a ponderii mare pe care o au electromotoarele, în consumul total de energie electrică a industriei, în general, și a industriei petrochimice, în special, și a creșterii continue a costului energiei electrice, s-a trecut la proiectarea unor noi tipuri de electromotoare, cu randamente sporite.

În tabelul 2 se indică economia anuală, pentru electromotoarele cu eficiență sporită, în comparație cu cele standard, în cazul funcționării acestora 8 760 ore/an, la o turație de 1 800 rot/min., și la prețul energiei electrice din anul 1983, de 0,06 $/kWh.

Tabelul 2

Puterea motorului, CP	Randament, electromotor standard	Randament electromotor nou	Economii, $/an
15	87,5	92,4	360
20	88,5	93,0	430
25	89,5	93,6	480
50	91,7	94,1	550
75	91,7	95,4	1240
100	92,4	95,4	1330
125	92,4	95,4	1670

O rafinărie obișnuită este echipată, în medie, cu circa 4 000 de electromotoare, cu puteri variind între 0,5 și 10 000 CP, și în turații variind între 760 și 3 600 rot./min.

Înlocuirea electromotoarelor standard cu cele de eficiență sporită nu se poate face într-o perioadă de timp foarte scurtă, așa încît s-au stabilit următoarele criterii, pentru o înlocuire etapizată.

— în prima urgență apare necesară înlocuirea electromotoarelor, care funcționează peste 4 000 ore anual;

— de asemenea, întrucît cele mai mari economii de consum s-au remarcat la electromotoarele de turație de 1800 și 3600 rot./min., acestea trebuie înlocuite cu prioritate.

Alte criterii prioritare sînt: vechimea în exploatare a electromotoarelor existente, cunoscîndu-se că ele prezintă o durată medie de exploatare de 7 ani, costul înlocuirii, indicele de utilizare al puterii instalate etc.:

— electromotoarele de puteri mici și de construcție specială sînt ultimele ce trebuie înlocuite.

O cale și mai economică, de îmbunătățire a randamentelor vechilor electromotoare, constă din înlocuirea bobinajelor statoarelor, asigurînd prin rebobinare, o temperatură de lucru cu 20—30°C mai coborîtă decît înainte de rebobinare, pe această cale realizîndu-se și o durată de funcționare mai mare a acestora (de pînă la 4 ori).

Oricum, la orice avarie, electromotoarele vechi trebuie înlocuite cu altele, cu randamente superioare.

Hydroc. Proc. 7/1983.

M.L.

Un nou procedeu de valorificare a cocsului de petrol de calități inferioare

Pe linia valorificării superioare a subproduselor rezultate din prelucrarea țițeiului, compania nord-americană Rockwell a pus la punct un procedeu de valorificare a cocsului din petrol de calitate inferioară, care poate fi aplicat și la uleiurile reziduale, deșeurile de cărbuni și de lemn, prin transformarea acestora în gaze combustibile sau gaze de sinteză.

Gazeificarea acestor reziduuri are loc în prezența unei topituri de carbonat de sodiu, în contact cu vapori de apă și aer sau oxigen.

Gazeificarea are loc la temperatura de 982°C și la presiuni, variind între 10 și 30 at. În funcție de agentul de oxidare utilizat (aer sau oxigen), se obține un gaz combustibil, cu puteri calorifice diferite. Procedeul propus permite valorificarea sulfului și a vanadiului din cocs. Sulful și cenușa, rezultate în timpul procesului de gazeificare, sînt reținute de topitura de carbonat de sodiu, care este, continuu, reciclată, după purificare.

Din experimentările efectuate într-o instalație pilot, într-o primă etapă în proces discontinuu, și apoi, în proces continuu, a rezultat, în cazul folosirii aerului ca agent de oxidare, un gaz cu următoarea compoziție, în %, raportate la gazul uscat:

Bioxid de carbon	1,1
Oxid de carbon	30,5
Hidrogen	7,9
Azot	60,9
Metan	urme

În cazul utilizării de oxigen, ca agent de oxidare, compoziția medie a gazelor rezultate, în % raportate la gazul uscat, este, în medie, următoarea:

Bioxid de carbon	8,6
Oxid de carbon	53,6
Hidrogen	37,2
Azot	0,6
Metan	0,

Pentru instalațiile industriale, apare necesitatea absorbției bioxidului de carbon din gazele rezultate, în vederea regenerării topiturii de carbonat de sodiu, în care are loc procesul de gazeificare și a purificării gazelor de hidrogen sulfurat, care, astfel, poate fi recuperat.

Din sărurile topite, la nivel de laborator, s-a pus la punct un procedeu de recuperare a vanadiului, care urmează a fi experimentat, pe scară semiindustrială.

Pe baza experimentărilor efectuate, s-au determinat indicatorii tehnico-economici ai unor viitoare instalații industriale, cu capacități de producție de 5 și, respectiv, 10×10^9 kcal/zi, din cocs de petrol.

Consumul de cocs, cu un conținut de pînă la 7,5% sulf, și pînă la 0,65% vanadiu, va fi, în primul caz, de 774 t/zi, și, respectiv, de 1 548 t/zi, pentru al doilea caz. Costul unor astfel de instalații, în prețuri S.U.A. 1981, este de 77,3 mil.$, în primul caz, și de 117,2 mil.$, în cel de-al doilea caz, la limita bateriei. În ipoteza că prețul cocsului este la același nivel cu cel al cărbunilor sulfuroși (circa 25 $/t), s-au calculat costurile gazelor rezultate, pentru cele două variante de capcități de producție și trei variante de tipuri de cocs.

	Costul gazelor, $\$ \cdot 10^6$ kcal	
	cazul I	cazul II
Cocs cu 3,3% sulf și 0% vanadiu	22,68	18,36
Cocs cu 5,7% sulf și 0,25% vanadiu	18,28	14,00
Cocs cu 7,5% sulf și 0,65% vanadiu	11,44	7,16

Pentru valorificarea subproduselor, sulful s-a considerat că se va vinde cu 60 $/t, iar vanadiul cu 13,2 $/kg.

Din datele prezentate rezultă că cea mai bună valorificare se asigură prin acest procedeu, în cazul cocsurilor de petrol bogate în sulf și vanadiu, respectiv, cocsurile cel mai greu valorificabile. De aceea, procedeul promite să prezinte mult interes, pe linia valorificării superioare a subproduselor rafinăriilor.

Hydroc. Proc. 7/83.

M.L.

Sulfatul de potasiu

În ultimul timp, a început să se dea o atenţie mai mare utilizării sulfatului de potasiu ca îngrăşământ. Acesta prezintă avantajul că furnizează plantelor, în afară de potasiu, şi sulful necesar. El este utilizat la culturile de tutun (combustibilitatea tutunului creşte proporţional cu cantitatea de potasiu şi scade cu cantitatea de clorură), pomi fructiferi, cartofi etc. Avînd în vedere necesarul în sulf al agriculturii, se prevede o creştere a consumului de sulfat de potasiu pentru a acoperi dificienţele în sulf ale plantelor. O tendinţă în aceată direcţie s-a observat în Franţa la seminţele de rapiţă. Pentru producerea industrială a sulfatului de potasiu există trei procedee:

1) descompunerea dublă a clorurii de potasiu şi sulfatului de magneziu obţinîndu-se sulfat de potasiu şi clorură de magneziu sau un amestec de sulfat de potasiu/clorură de magneziu. Acest procedeu este utilizat de societăţile Kali und Salz în R.F. Germania, IMC şi Duval în S.U.A. şi Italkaly, în Sicilia. El reprezintă 50% din producţia mondială;

2) prin cristalizare controlată, din apa de mare, procedeu utilizat de Great Salt Lakes în S.U.A. şi care reprezintă 10% din producţia mondială;

3) procedeul Mannheim de obţinere a sulfatului de potasiu prin reacţia acidului sulfuric cu clorura de potasiu, cu eliminarea acidului clorhidric rezidual, procedeu utilizat de EMC-Belgium, precum şi de Cros şi ERT în Spania şi în încă cîteva instalaţii mai mici în diverse locuri. Procedeul Mannheim prezintă o serie de probleme, cum ar fi: coroziunea materialelor şi utilizarea produselor secundare. Acidul clorhidric obţinut ca produs secundar este utilizat la producerea fosfatului dicalcic, care poate fi competitiv cu cel obţinut cu acid fosforic. De asemenea, se mai poate utiliza la producerea clorurii de vinil, a gelatinei şi a colagenului

Fert. Inter. nr. 167, mai, 1983, p. 20. L.B

Utilizarea acidului clorhidric la fabricarea acidului fosforic

La fabricarea acidului fosforic, pentru descompunerea rocii fosfatice, se pot utiliza atît acidul sulfuric, cît şi acidul clorhidric sau acidul azotic. Deşi utilizarea acidului clorhidric are o serie de dezavantaje (recuperarea mai dificilă a acidului fosforic, coroziunea aparaturii), atunci cînd el este disponibil poate fi utilizat cu succes, deoarece acidul fosforic obţinut este mult mai pur decît cel obţinut cu acid sulfuric şi este posibil să se obţină chiar acid fosforic de calitate alimentară. Procedeul IMI pentru fabricarea acidului fosforic constă din următoarele trepte: acidularea rocii fosfatice cu acid clorhidric, recuperarea acidului fosforic prin extracţie cu solvenţi; recuperarea solventului şi saramurii; concentrarea acidului fosforic.

Reacţia dintre roca fosfatică şi acidul clorhidric are loc rapid şi virtual complet, respectiv 100%. Dizolvarea se face în rezervoare agitate, utilizîndu-se rocă relativ grosieră. Condiţiile de lucru afectează uşurinţa cu care se pot separa materialele insolubile din amestecul de reacţie. Acidul fosforic poate fi separat de clorura de calciu prin extracţie cu solvent. Solvenţii organici utilizaţi sînt în special alcoolii C_4 şi C_5, sau amestecul lor. Bateria principală de extracţie asigură ca tot acidul fosforic să fie extras în solvent. Solventul încărcat, care pe lîngă acid fosforic conţine şi acid clorhidric şi ceva calciu, trece la o baterie de purificare, unde calciul şi alte impurităţi sînt îndepărtate. Separarea solventului de tot acidul clorhidric şi acidul fosforic, care este apoi trimis la concentrare, se face în a treia baterie, prin spălare cu apă. În ultima baterie de celule, solventul este utilizat pentru a stripa acidul clorhidric de clorura de calciu, obţinută în treapta de extracţie principală. Solventul este apoi recirculat în prima treaptă, în timp ce din saramură se îndepărtează orice urmă de solvent. Extracţia se face repede, şi separarea fazei apoase de cea organică este bună. Concentraţia acidului fosforic este menţinută la un nivel înalt, şi cum acidul fosforic se separă de acidul clorhidric prin evaporare, se pot reduce dimensiunea echipamentului şi consumul de energie.

Recuperarea acidului fosforic este realizată printr-o serie de trepte de distilare, pentru care sînt necesare evaporatoare în mai multe trepte. Astfel, atît acidul fosforic cît şi acidul clorhidric obţinute au o puritate mare; acidul clorhidric pînă la 20%, iar acidul fosforic, 95%. Recuperarea solventului din saramură se face cel mai economic prin striparea cu abur. Căldura poate fi recuperată din saramură, după această operaţie. Ca materiale de construcţii se pot utiliza: PVC armat cu fibre de sticlă pentru amestecătoare — decantoare, sistemul de extracţie cu solvent, conducte; oţel carbon căptuşit cu cauciuc pentru secţiile de acidulare şi concentrare; grafit, pentru tuburile schimbătoarelor de căldură, ale evaporatoarelor cu triplu efect etc.

Phosphorus and Potassium nr. 125, mai-iun, 1983, p. 29 L. B.

Utilizările substanţelor chimice cu fluor

— Datorită efectelor negative ale compuşilor cu fluor dezvoltaţi din roca fosfatică, în timpul preparării acidului fosforic şi superfosfatului, se evită intrarea lor în atmosferă, prin spălarea vaporilor care conţin fluor, obţinîndu-se astfel o soluţie de acid fluosilicic. Există puţine utilizări ale acidului fluosilicic, cel mai mult întrebuinţîndu-se la fabricarea fluorurii de aluminiu (AlF_3) şi a criolitului ($Na_3\ AlF_6$) ambele utilizate în industria aluminiului.

— O altă utilizare a compuşilor cu fluor a fost pusă la punct de societatea Total Walter Feuerschutz GmbH din R. F. Germania şi se referă la un sistem de stingere a focului, în care se utilizează Halon şi spumă. Acest sistem se aplică în special, pentru combaterea focului în rafinării; Halon 1211 este adăugat automat la un amestec de apă/spumă. Încercările făcute au arătat că sistemele de stingere a focului pe bază de spume fluorurate sînt mai eficiente cînd sînt combinate cu Halon. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut cînd Halon 1211 (care are un punct de fierbere la −4°C) este introdus în cantităţi între 5 şi 15%,

— Acidul fluosilicic sau sărurile lui, cum sînt fluosilicatul de sodiu sau fluorura de sodiu, se pot utiliza pentru fluorurarea apei de băut. Deşi se utilizează cantităţi relativ mici (p.p.m.), fluorurarea s-a dovedit a avea succes în prevenirea cariilor. Protecţia dinţilor se datoreşte faptului că ionii de fluorură înlocuiesc alţi ioni în hidroxiapatită (componentul mineral principal al dinţilor şi al oaselor) şi astfel afectează mineralizarea smaltului de pe dinţi. Societatea japoneză Asahi Optical din Tokio speră să înceapă să producă dinţi artificiali pe bază de hidroxiapatită. Faţă de alţi dinţi, avantajul acestora constă în faptul că ei s-ar putea eventual lega de osul existent şi astfel ar fi mai rezistenţi. Procedeul de fabricare a fost pus la punct în 6 ani şi constă din următoarele: hidroxidul de calciu format prin stingerea oxidului de calciu (obţinut din carbonat de calciu) este adăugat la acidul ortofosforic, nămolul obţinut este deshidratat şi încălzit, pentru a se obţine o pulbere cristalină, care este comprimată în forma dorită şi sinterizată în aer la aproximativ 1000°C.

Acest procedeu prezintă un interes potential pentru oasele artificiale.

— În industria petrolului, se utilizează alchilarea pentru a se obţine amestecuri de compuşi cu cifră octanică mare, necesare în aviaţie etc., prin combinarea olefinelor şi parafinelor.

Reacţia necesită un catalizator, şi în instalaţiile industriale se utilizează fie acidul sulfuric, fie acidul fluorhidric. Cu toate că acidul fluorhidric prezintă dezavantajele de coroziune şi toxicitate, în ultimul timp se utilizează din ce în ce mai mult acidul fluorhidric pentru alchilare. Societatea Phillips Petroleum a pus la punct un procedeu cu utilizarea HF, în care materiile prime sînt alimentate în reactor după ce au trecut prin uscătoare cu bauxită; acidul fluorhidric reciclat este, de asemenea, alimentat în reactor. Amestecul din reactor trece apoi la un aparat de decantare, pentru a permite separarea de faze; faza acidă este îndepărtată pentru reciclare. Pentru separarea alchilaţilor necesari de materia primă nereacţionată şi de coprodusele de reacţie se utilizează fracţionarea fazei organice. Acidul fluorhidric necesar se obţine prin reacţia fluorurii de calciu cu acid sulfuric. Atît acidul fluorhidric, cît şi fluorura de calciu se pot obţine din acid fluosilicic.

Phosphorus and Potassium nr. 125 mai-iun. 1983, p. 34 L. B.

• cooperare - dezvoltare

O instalaţie pentru producerea cloralcaliilor va fi construită în Pakistan, de către societatea Uhde Ltd. din Londra. Instalaţia va avea o capacitate de 40 t/zi clor şi va fi amplasată la Bela (la nord de Karachi). Ea va utiliza tehnologia cu membrane monopolare de a treia generaţie, pusă la punct şi perfectată în cooperare cu Hoechst şi Bayer. În afară de utilajele pentru purificarea preliminară şi finală a saramurilor, instalaţia mai conţine secţii pentru producerea clorului, sodei caustice, hidrogenului, acidului clorhidric şi oxidului de calciu clorurat.

ECN nr. 1085, iun. 1983, p. 22.
L.B.

Societatea-Warner Chemicals va investi un mil. dolari canadieni pentru a extinde capacitatea de producere a răşinilor ABS, de la Cobourg, Ontario, cu 7 000 t/an. Prin aceasta extinderea, care reprezintă o creştere cu 25–30%, capacitatea de producere a răşinilor ABS va ajunge la 40 000 t/an. Aceste răşini se utilizează la telefoane, maşini de birou, computere personale, conducte etc.

ECN nr. 1086, iun. 1983, p. 29.
L.B.

În China, la Taching, societatea Japan Gasoline Corporation va construi o instalaţie de producere a etilenei cu o capacitate de 300 000 t/an. Proiectul implică construcţia instalaţiei pe baza procedeului Stone and Wesber, precum şi furnizarea unei instalaţii pentru extracţia butadienei, cu o capacitate de 50 000 t/an, care va utiliza procedeul Nippon Zeon.

ECN nr. 1086, iun. 1983, p. 29.
L.B.

Societatea Air Products and Chemicals a prevăzut extinderea capacităţii de producere a alcoolului polivinilic de la Calvert City, Kentucky, de la 27 000 la 45 000 t/an. Noua instalaţie va utiliza tehnologia pusă la punct de Air Products şi va fi terminată în cîteva faze. Prima fază va intra în funcţiune în anul 1984, iar ultima la sfîrşitul anului 1985.

ECN nr. 1081, mai 1983, p. 25.
L.B.

În Franţa, societatea Rhône-Poulenc va investi 500 mil. FF pentru a construi, la Saint-Maurice-Beynost, a doua linie de producţie a peliculelor poliesterice. Produsul, denumit Terphane, este extrem de rezistent şi are o grosime de numai cîţiva microni. Pelicula se utilizează la ambalaje, în arta grafică, precum şi pentru benzi magnetice. Exportul de Terphane va creşte de la 75 la 85%.

ECN nr. 1084, mai 1983, p. 22.
L.B.

Societatea Dow Chemical Europe va construi prima sa instalaţie de pelicule poliesterice, denumite Trycite, în Europa. Instalaţia va fi amplasată la Drusenheim, în Franţa, şi va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1984. Ea va avea o capacitate suficientă pentru necesarul pieţii anilor 1980 şi va fi proiectată astfel încît să poată fi extinsă dacă va fi necesar.

ECN nr. 1085, iun. 1983, p. 22.
L.B.

Societăţile PT Petrokimia Gresik, împreună cu trei societăţi japoneze din grupul Mitsubishi, vor construi o instalaţie pentru producerea a 30 000 t/an dioctilftalaţi. Ea va costa 13 mil. dolari şi va fi amplasată la Gresik, East Jova.

ECN nr. 1079, april. 1983, p. 18,
L.B.

O nouă instalaţie pentru fabricarea alcoolului butilic secundar (SBA) şi a metiletilcetonei va fi construită de societatea Deutsch Texaco, la Meerbeck şi va avea o capacitate de 60 000 t/an. Noul procedeu Texaco are un consum mai mic de energie şi nu poluează mediul înconjurător.

ECN nr. 1080, mai 1983, p. 22.
L.B.

Societăţile Setal Instalacoes Industriais, Buckau-Walther şi Woith SA vor construi o instalaţie de etanol în Brazilia, la Goias. Instalaţia va costa 9 mil. dolari, va produce 150 000 l/zi etanol, utilizînd ca materie primă trestia de zahăr şi procedeul Buckau-Walther.

ECN nr. 1080, mai 1983, p. 22.
L.B.

Gazul natural recuperat ca produs secundar la zăcămintele de la Zhongyuan, China, va fi utilizat pentru producerea îngrăşămintelor în provinciile Henan şi Shadong. Se vor construi două noi instalaţii pentru producerea amoniacului în Henan, care vor avea o capacitate de aproximativ 29 000 t/an N şi se va extinde instalaţia de îngrăşăminte compuse de la Kaifeng pînă la 160 000 t/an. În provincia Shadong este planificată construcţia unei noi instalaţii de îngrăşăminte chimice.

Nitrogen, nr.144, iul.- aug. 1983, p. 12.
L.B.

În India, societatea Punjab National Fertilizers and Chemicals Ltd. a prevăzut construirea unei instalaţii de sodă calcinată / clorură de amoniu la Naya Nangal. Instalaţia va costa 495 mil. rupii şi va avea o capacitate de 66 000 t/an, pentru fiecare produs. Clorura de amoniu va fi utilizată ca îngăşămînt pentru grîu, orez şi trestie de zahăr, iar soda calcinată va fi utilizată în nordul Indiei. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1984.

Nitrogen, nr. 144, iul.-aug. 1983, p. 12.
L.B.

Societatea Cryoplants din Anglia va construi o instalaţie cu o capacitate de 17 t/zi oxigen lichid, pentru societatea East African Oxygen din Kenya, şi alta cu aceeaşi capacitate, pentru societatea Oxyco din Zimbabwe. Investiţiile totale se vor ridica la 7 mil. lire, iar instalaţiile vor fi amplasate la Nairobi, în Kenya, şi la Gweru, în Zimbabwe, şi vor furniza oxigen lichid, azot şi argon în anul 1984, cînd vor intra în funcţiune.

ECN nr. 1079, april. 1983, p. 17.
L.B.

La Valleyfield, în Canada, a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 172 000 t/an. Instalaţia utilizează procedeul cu dublă absorbţie şi a adoptat tehnologia Monsanto, pentru a reduce la minimum consumul de energie. Materia primă pentru această instalaţie o formează gazele metalurgice de la topitoria şi rafinăria de zinc din Valleyfield.

Sulphur, nr. 166, mai-iun. 1983, p. 13.

L.B.

La Vassiliko, în Cipru, au intrat în funcţiune noile instalaţii de acid fosforic şi îngrăşăminte complexe ale societăţii Hellenic Chemical Industries (HCI). Instalaţia de acid fosforic pe bază de semihidrat are o capacitate de 40 000 t/an P_2O_5, iar cea de îngrăşăminte complexe, o capacitate de 160 000 t/an şi produce calităţile 16—20—0, 18—18—0, 12—20—7 şi fosfat diamoniacal (18—46—0).

Phosphorus and Potassium nr. 125, mai-iun. 1983, p. 14.

L.B.

Societatea Albright and Wilson Ltd. (A & W) din Anglia va investi 3,7 mil. lire pentru construirea unei instalaţii de purificare a acidului fosforic şi a unui neutralizator la uzinele Marchon în Whitehaven. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1985, iar neutralizatorul va permite o flexibilitate mai mare în utilizarea sodei caustice şi a sodei calcinate la fabricarea tripolifosfatului de sodiu. De asemenea, se vor mai investi peste 1 mil. lire pentru construirea unei instalaţii de producere a fosfatului trisodic, utilizat la prepararea produselor de curăţire casnice şi industriale, şi a unei instalaţii pentru producerea soluţiilor de polifosfat, care se utilizează la detergenţi, tratarea apelor şi ca întîrzietor de flăcări.

Phosphorus and Potassium nr. 125, mai-iun. 1983, p. 14

L.B.

În Brazilia, la Sotave Nordeste, Societatea Tecnicas Reunidas din Spania construieşte un complex de îngrăşăminte, care va intra în funcţiune în anul 1984. Complexul cuprinde o instalaţie de DAP/MAP, cu o capacitate de 300 000 t/an, o instalaţie de SSP/TSP, cu o capacitate de 300 000 t/an, şi o instalaţie de clorură de potasiu granulată, cu o capacitate de 200 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 125, mai-iun. 1983, p. 16

L.B.

Societatea Engrais de Gabes din Tunisia a ales societăţile Texplant Ingest din Spania şi Technipetrol din Italia pentru a construi un nou complex pentru fabricarea DAP/NPK. Contractul încheiat a fost evaluat la 35 mil. dolari. Complexul va putea produce 1 200 t/zi DAP sau 1 500 t/zi NPK, utilizînd tehnologia lui SA Cros, şi 800 t/zi azotat de amoniu, utilizînd procedeul lui Espindesa.

Phosphorus and Potassium, nr. 125, mai-iun. 1983, p. 6.

L.B.

În India, la Khemli, va intra curînd în producţie complexul de îngrăşăminte al societăţii Udaipur Phosphates and Fertilizer Ltd. Acesta va cuprinde o instlaţie pentru producerea superfosfatului simplu, cu o capacitate de 66 000 t/an, o instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 33 000 t/an, şi, de asemenea, o instalaţie pentru producerea fluorosilicatului de sodiu, cu o capacitate de 180 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 125, mi-iun. 1983, p. 16.

L.B.

Societatea Potash Corp. din Saskatchewan (PCS) va construi o instalaţie-pilot pentru producerea sulfatului de potasiu, cu o capacitate de 30 000 t/an. Noua instalaţie va costa 4,5 mil. dolari canadieni şi este prevăzută să intre în producţie în anul 1984. Se va utiliza procedeul Glaserite, care utilizează clorura de potasiu şi sulfatul de sodiu.

Phosphorus and Potassium nr. 125, mai-iun. 1983, p. 17.

L.B.

Societatea ICI din Anglia a semnat un acord cu societatea Snamprogetti pentru construirea unei instalaţii de acid azotic, care va costa 30 mil. lire şi va intra în funcţiune în anul 1985. Se va utiliza tehnologia pusă la punct de Grande Paroisee. Noua instalaţie, împreună cu îmbunătăţirile aduse instalaţiei existente de azotat de amoniu, care vor costa 2 mil. lire, vor duce la creşterea capacităţii de fabricare a azotatului de amoniu a societăţii ICI de la 1,5 mil. la aproape 2 mil. t/an.

Nitrogen, nr. 144, iul-aug. 1983, p. 11.

L.B.

În Argentina este prevăzută construirea unei instalaţii de amoniac/uree în provincia Santa Cruz. Instalaţia va fi construită de societăţile CdF Chimie din Franţa şi Naviera Prez Compane din Argentina şi va avea o capacitate de 329 000 t/an N amoniac şi 242 000 t/an N uree. Materia primă fiind gazul natural, viabilitatea acestui proiect va depinde de preţul materiei prime.

Nitrogen, nr. 144, iul-aug. 1983, p. 11.

L.B.

În Nigeria, la Onne, societatea Kellogg va construi un complex de îngrăşăminte, care va asigura consumul intern. Complexul va cuprinde o instalaţie de amoniac pe bază de gaz natural, care va avea o capacitate de 272 000 t/an N şi va utiliza procedeul Kellogg, o instalaţie de uree, care va avea o capacitate de 228 000 t/an N şi va utiliza tehnologia Stamicarbon, şi o instalaţie de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de 330 000 t/an, care va utiliza tehnologia Jacobs Engineering. Complexul va intra în funcţiune în anul 1986.

Nitrogen, nr. 144, iul-aug. 1983, p. 12.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Relaţii generale între ordinele de legătură şi polarizabilităţile legătură-legătură imaginare. Hidrocarburile benzenoidice au intense anizotropii magnetice datorite precesiilor Larmor ale electronilor pi în jurul reţelei carbociclice (curent de ciclu). Deşi polarizabilităţile legătură—legătură imaginare au fost mult folosite pentru calcularea curenţilor de ciclu ale unor sisteme conjugate, proprietăţile unor asemenea polarizabilităţi nu au fost discutate pînă în prezent. Autorul a studiat polarizabilitatea legătură-legătură imaginară într-o moleculă conjugată. El arată că există diferite relaţii generale între ordinele de legătură şi polarizibilităţile legătură—legătură imaginare. Ca exemple au fost considerate anulene $4n+2$.

MIZOGUCHI, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 6, iun. 1983, p. 1588—1591.

E.B.

Proprietăţile electrice şi termice ale Na_2SO_4 dopat cu $NaVO_3$, $Ln_2(SO_4)_3$ (Ln=Eu. Pr). În scopul de a dezvolta utilizarea electroliţilor solizi ca detectori de SO_2 în gaze, s-au preparat sistemele Na_2SO_4, $Na_2SO_4-Eu_2(SO_4)_3$, $Na_2SO_4-NaVO_3$ şi $Na_2SO_4-NaVO_3-Ln_2(SO_4)_3$ (Ln=Eu, Pr) şi s-au măsurat proprietăţile lor electrice şi termice. Prin doparea Na_2SO_4 cu $Eu_2(SO_4)_3$, se constată creşterea conductivităţii electrice şi energia aparentă de activare a sistemului $Na_2SO_4-Eu_2(SO_4)_3$ atinge o valoare ce se situează între cele ale fazelor Na_2SO_4-III şi Na_2SO_4-I. Adăugarea $NaVO_3$ şi $Ln_2(SO_4)_3$ (Ln =Eu,Pr) la Na_2SO_4 împiedică transformarea de fază, stabilizînd structura fazei Na_2SO_4-I la o temperatură relativ scăzută.

IMANAKA, N. şi Can. J. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1557—1561.

T.S.

Radioliza soluţiilor apoase la temperaturi înalte. În reactoarele nucleare, apa, care poate fi utilizată atît ca moderator (70—120°C) cît şi ca mediu pentru transfer de căldură (~300°C), este supusă la un cîmp intens de radiaţii ionizante. Pînă în prezent, datele de literatură privind radioliza apei la temperaturi înalte sînt confuze şi contradictorii. Lucrarea prezintă rezultatele obţinute la radioliza, la temperatura camerei şi la 118°C, a unor soluţii apoase care conţin ioni azotat, utilizaţi drept captori de electroni şi ioni format sau molecule de 2-propanol, utilizaţi drept captori de OH. La 118°C se constată o creştere a randamentului radiochimic de $NO_2^-\left(G_{NO_2^-}\right)$, cu aproximativ 25%. Calculele sugerează că o parte din această creştere poate fi datorită creşterii randamentului global în electroni solvataţi. În toate soluţiile studiate, $G_{H_2O_2}$ şi G_{H_2} nu depind de temperatură. S-a determinat influenţa *p*H-ului asupra $G_{(NO_2^-)}$ pentru soluţii de azotat de sodiu care conţin fie formiat de sodiu, fie 2-propanol, la temperatura camerei.

ALLEN, J. E. şi SOPCHYSHYN, F. C., Can. J. Chem., **61**, nr. 7., iul. 1983, p. 1578—1582.

T.S.

Coeficienţii de transport ai soluţiilor apoase de SO_2, NH_3 şi Na_2CO_3. S-au derivat ecuaţiile practice pentru evaluarea coeficienţilor de difuziune şi de transport Onsager, ai soluţiilor apoase supuse la hidroliză. Derivarea se bazează pe metoda Nernst-Hartley, care este extinsă în scopul de a include reacţia chimică a substanţei dizolvate cu solventul. Cu ajutorul ecuaţiilor derivate şi a datelor de mobilitate existente s-au evaluat coeficienţi de transport ai soluţiilor apoase de SO_2(20°C), NH_3 (15°C) şi Na_2CO_3(25°C). În soluţiile diluate, în care hidroliza este importantă, viteza de difuziune a SO_2 şi NH_3 creşte cu aproximativ 50% şi, respectiv, 25%, în raport cu substanţa dizolvată nehidrolizată. Datorită echilibrului carbonat—bicarbonat, difuziunea în soluţia apoasă de Na_2CO_3 este un proces ternar caracterizat printr-un transport cuplat de NaOH. Într-o soluţie diluată, fluxul de NaOH poate depăşi fluxul de Na_2CO_3.

LEAIST, D. G., Can. J. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1494—1499.

T. S.

Influenţa hidratării asupra reactivităţii anionului hidroxid în fază gazoasă. Ionul hidroxid este la fel de important în chimia ionilor în faza gazoasă ca şi în chimia soluţiilor. În fază gazoasă, el are o mare bazicitate şi o puternică reactivitate. Autorii prezintă un studiu asupra influenţei hidratării în trepte asupra reactivităţii intrinsece a ionului hidroxid în faza gazoasă, la 296±2 K. Măsurătorile au fost efectuate utilizînd un spectrometru de masă. S-au calculat constantele de viteză ale reacţiilor $OH^-\cdot(H_2O)_n$ şi a $OD^-\cdot(D_2O)_n$ cu următoarele molecule: CO_2, SO_2, CH_3OH, C_2H_5OH, C_2H_2, CH_3COCH_3, CH_3NO_2 şi HCN, în cele mai multe cazuri pentru $n = 0-3$. Reacţiile cu CO_2 şi SO_2 implică adiţia sau schimbarea de ligand, iar reacţiile cu alte substanţe se fac prin transfer de proton.

RAKSIT, A. B şi BOHME, D. K., Can. J. Chem, **61**, nr. 7 iul. 1983, p. 1683—1689.

T. S.

Transformările de fază în sistemul $MgGeO_3$—$CaMgSi_2O_6$. Cercetarea sistemelor pe bază de silicaţi şi germanaţi a dus, în decursul ultimilor ani, la descoperirea unor noi compuşi, cu aplicaţii în producerea unor materiale cu utilizări electronice speciale. Sistemul $MgGeO_3$—$CaMgSi_2O_6$ a fost cercetat în intervalul temperaturilor 1000—1450°C, pe baza determinărilor efectuate fiind trasată, pentru prima dată, diagrama de echilibru a sistemului cercetat.

CIGAREVA, O. G., GRELENŞCIKOV, R. G. şi KUCEAEVA, S. K., J. Neorg. Him., **28**, nr. 7, iul. 1983, p. 1825—1828.

G. G.

Studiul distribuţiei şi efectului stabilizant al derivaţilor de piperidină în fotooxidarea polipropenei. S-a stabilit că, din 2,2,6,5 — tetrametilpiperidin-sebaciatul (TMPS) utilizat ca fotostabilizator se formează radicali de NO chiar în aer, respectiv sub influenţa luminii UV. Aceşti radicali exercită efectul fotostabilizant, probabil prin intermediul ruperii macro-radicalilor formaţi prin fotooxidarea polipropenei (PP). Pe baza spectrului RES al compuşilor de piperidină înglobaţi în PP, se pare că radicalii NO au o mobilitate asemănătoare în parte stării de dispersie moleculară, respectiv celei dizolvate, iar în parte sînt prezenţi în polimer într-o stare de mobilitate frînată. Analiza mobilităţii radicalilor în funcţie de temperatură a dus la constatarea că, la temperatura iradierii, distribuţia radicalilor din polimer se apropie de distribuţia omogenă caracteristică soluţiei. În cursul iradierii, concentraţia totală a radicalilor la început creşte brusc, după care prezintă o scădere lentă. Natura variaţiei indică faptul că formarea de radicali este urmată de o reacţie consecutivă consumatoare de radicali. Eficacitatea TMPS creşte în prezenţa co-stabilizatorului de tip OH-benzofenonă, cu caracter de absorbant UV, ceea ce se poate interpreta prin aceea că acesta din urmă micşorează cantitatea de lumină UV şi astfel, viteza proceselor care au loc sub acţiunea acesteia; totodată, eficacitatea TMPS scade în cazul adăugării lui concomitente cu complexul de Ni, care are un efect de stingere.

BÁLINT, G., ROCKENBAUER, A., KELEN, T. şi TÜDÖS, F., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 7 iul. 1983, p. 302—308.

A. W.

Studiul prin polarografie cu undă pătrată al 1,2-dihidro-2,2-dimetil-4-chinolinil)-metansulfonatului de sodiu. Examinînd comportarea în polarografie cu undă pătrată a (1,2-dihidro-2,2-dimetil-4-chinolinil)-metansulfonatului de sodiu, care îşi găseşte utilizări ca antioxidant, au fost găsite următoarele rezultate. Între concentraţiile de $1\cdot10^{-5}$... 2.10^{-4} mol/cm³; înălţimea undei de reducere creşte linear cu concentraţia, ceea ce permite şi determinarea cantitativă a compusului. În domeniul dintre $2\cdot10^{-4}$ şi $1\cdot10^{-3}$ mol/dm³, înălţimea de undă trece în funcţie de concentraţie printr-un maxim, după care scade. În stare solidă sau pătrată sub formă de soluţie apoasă, compusul suferă o oxidare parţială. Dacă în soluţie este prezent, în afară de compusul de bază şi produsul de oxidare, înălţimea undei polarografice scade în funcţie de concentraţia acestuia din urmă, chiar şi în cazul

unei concentrații constante a compusului de bază. Antioxidantul poate fi determinat în domeniul de concentrație $1 \cdot 10^{-5}$ ... $2 \cdot 10^{-4}$ mol./dm³ și în prezența produsului de oxidare cu o precizie corespunzătoare (eroare de sub 5%), dacă concentrația substanței oxidate nu depășește 20% din concentrația compusului de bază. Alura curbei reprezentative a înălțimii undei polarografice în funcție de concentrație poate fi interpretată pe baza comportării adsorbtive a componentelor soluției, presupunînd că se determină polarografic nu compusul de bază, ci forma tautomeră a acestuia formată în soluție apoasă, printr-o reacție de echilibru.

FÜLÖP, M., TOTH, A. și KÁLÓY, K., Magy, Kém. Folyoirat, **89**, nr.7, iul. 1983, p. 289—293.

A. W.

Spectrele în IR ale acidului salicilic și derivaților săi. S-au studiat spectrele în IR ale salicilatului de metil care comportă legături de hidrogen, în soluții de diferite concentrații (în CCl_4) și în stare gazoasă, într-un interval de temperatură cuprins între 173 și 293 K. Rezultatele relevă faptul că moleculele formează legături de hidrogen intramoleculare monomerice în starea solidă, lichidă și gazoasă. S-au înregistrat spectrele în IR îndepărtat, care dau numărul de undă pentru 0...0 de frecvență slabă, utilizat pentru reconstruirea teoretică a benzii conectate cu vibrația de întindere pentru O-H. Poziția și lărgimea benzii sînt determinate în mare măsură de influența mediului.

WOJCIK, M. J. și PALUSZKIEWICZ, C., Can. J. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1449—1452.

T. S.

Fotoizomerizarea tetrametiletilenei gazoase în UV îndepărtat. Fotoizomerizarea tetrametiletilenei gazoase a fost sistematic studiată la 184,9 nm, în prezența mai multor stingători. Randamentul cuantic al izomerilor este o funcție de presiune, de următoarea formă: $[\Phi \text{ (izomer)}]^{-1} = a + b\,[P]^{-1}$. Se constată că eficiența de izomerizare a unui stingător M este corelată cu diferența de potențial, $\varepsilon_{A^*,M}$, între moleculele excitate A^* și stingătorul M. Logaritmul eficienței de izomerizare este o funcție liniară a acestei diferențe de potențial. În plus, oxigenul molecular, NO și temperatura au efecte diferite asupra randamentului cuantic de fotoizomerizare măsurat la 213,8 nm. NO induce o izomerizare foarte puternică în timp ce oxigenul are efect contrar.

COLLIN, G. J. și DESLAURIERS, H., Can. J. Chem, **61**, nr. 7, iul. 1983. p. 1510—1515.

T.S,

Studii potențiometrice asupra complecșilor de tip MAL^+. S-au efectuat studii potențiometrice asupra complecșilor binari și terțiari de tip MAL^+ în soluție, în care M = Co(II), Ni(II), Cu(II) sau Zn(II), A + 2,2'-bipiridil (bpy) sau 1,10-fenantrolină (phen) și L = naptalam, în scopul de a pune în evidență complexarea ca mod posibil de acțiune al acestor pesticide. S-au determinat constante de protonare a naptalamului și constantele de stabilitate ale complecșilor atît binari cît și terțiari, la temperatura de 25°C și tărie ionică constantă. S-a constatat că valorile lui $\Delta \log K$ sînt pozitive, zero sau puțin negative. Aceste valori au fost utilizate pentru a interpreta extinderea tineracțiunilor π dintre M → baza—N. S-a propus un mecanism nou pentru modul de acțiune al acestor pesticide, bazat pe stabilitatea considerabilă a complecșilor binari și terțiari cu metalele.

SAHAI, R J. Indian Chem. Soc., **60**, nr. 2, febr. 1983, p. 122—125.

T.S.

Creșterea vitezei de complexare Ni (II)-PADA în sisteme micelare binare. S-a obținut creșterea vitezei de reacție a Ni^{2+}_{aq} cu piridină-2-azo-*p*-dimetilanilină (PADA) în patru sisteme micelare binare simple; dodecilsulfat de sodiu-decilsulfat de sodiu, dodecilsulfat de sodiu-octilsulfat de sodiu, octilsulfat de sodiu-hexilsulfat de sodiu și octilsulfat de sodiu-octansulfonat de sodiu. Curbele de creștere a vitezei sînt asemănătoare cu cele obținute pentru agenții activi de suprafață puri și sînt în concordanță cu o micelă mixtă 1:1, cu excepția a trei siteme în care micela este mai bogată în octilsulfat de sodiu. Analiza cinetică nu relevă schimbări importante ale forțelor hidrofobice sau electrostatice, în cazul formării micelelor mixte.

FLETCHER, P. D. I., Can. J. Chem, **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1594—1597.

T. S

Analiza potențiometrică a substanțelor humice și a altor coloizi. S-a studiat comportarea acido-bazică a suspensiilor coloidale de γ-Al_2O_3, TiO_2, a unui latex cu suprafața puternic încărcată și a unor substanțe humice în apă, utilizînd un model de tip Nernst și două modele electrostatice pentru a simula potențialul de suprafață influențat de proton. Modelul de tip Nernst se bazează pe supoziția că potențialul de suprafață influențat de proton este proporțional cu potențialul lui Nernst. Alte modele se bazează pe ipoteza convențională a stratului dublu. Toate modelele furnizează informații numerice importante asupra: 1) numărului de grupe funcționale, 2) constantelor de disociere și concentrațiilor, 3) concentrațiile în H^+ (sau OH^-) libere în suspensie, 4) suprafața coloidului și 5) potențialul de suprafață în funcție de *p*H. S-au efectuat analize potențiometrice pe curbele de titrare cunoscute, utilizînd o versiune modificată a programului ACBA (acid-bază), pus la punct de Arena și colaboratori.

ARP, P. A., Can. J. Chem., **61**, nr. 7., iul. 1983, p. 1671—1682.

T. S.

Spectroscopie în vid și ultraviolet. Articolul prezintă caracteristicile domeniului de vid-ultraviolet (VUV), împărțirea domeniului, dificultățile tehnice ale spectroscopiei în VUV, mijloacele speciale, materialele optice utilizabile, datele caracteristice ale acestora. Oferă o succintă trecere în revistă a procedeelor spectroscopice de VUV, a posibilităților determinărilor. Sînt prezentate domeniile specifice de cercetare ale spectroscopiei în VUV, posibilitățile ei de studiere a fizicii corpului solid și a structurii moleculei. Autorul rezumă rezultatele recente ale cercetărilor spectroscopice în VUV din Ungaria pe tărîmul fizicii cristalelor și al biofizicii. Se dă o orientare cu privire la lucrările de sinteză apărute în legătură cu spectroscopia VUV.

FÖLDVÁRI, I., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 7, iul. 1983 p. 321—325.

A. W.

Cercetări cinetice cu privire la prepararea de aminopropiltrietoxisilan. Se discută cinetica reacției de obținere a adezivului aminopropiltrietoxisilan, care rezultă prin adiția de trietioxisilan la alilamină, în prezență de acid hexacloroplatinic. Pe baza caracteristicilor termodinamice diferite ale participanților la reacție, mai ales în ceea ce privește temperaturile de reacție, se propune o metodă de cercetare care permite calcularea gradului de înaintare a reacției din parametrii tehnologici ai unei instalații-pilot. În această instalație au fost efectuate 35 de încercări, cantitatea de catalizator variind de la 1 la 2,5 ori cantitatea standard, iar temperaturile între 353 și 393 K. A fost calculată constanta de viteză după Arrhenius pentru o concentrație standard a catalizatorului. Pe baza modelului cinetic stabilit este posibilă recalcularea, respectiv prevederea desfășurării procesului în diferite reactoare.

SCHLAPA, J., LÖTZSCH, P. și FISCHER, B., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 8, aug. 1983, p. 404—406.

E.B.

Cinetica hidrolizei alchilditioesterilor. Se prezintă date cinetice privitoare la echilibrul care se stabilește între alchilditioesteri și o specie (I) în soluție alcalină apoasă diluată. Specia (I) se formează fie prin eliminarea unui proton din ditioester, fie prin adiția unui ion hidroxid la ditioester. În primul caz, specia (I) va fi un anion (probabil un enetiolat) format prin eliminarea unui proton de la atomul de carbon α iar în al doilea caz, (I) va fi un intermediar tetraedric stabilizat, format prin adiția unui ion hidroxid la atomul de carbon din tiocarbonil. Avînd la dispoziție date cinetice singulare nu a fost posibilă alegerea între cele două forme. Totuși argumentele prezentate sînt în favoarea speciei (I) ca anion enetiolat.

STORER, A. C., Can. J. Chem. **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1440—1448.

T. S.

Despre influenţa duratei de depozitare asupra activităţii catalizatorului de Ni. S-a studiat influenţa depozitării de lungă durată asupra activităţii catalizatorului de Ni pasivat cu grăsime pe suport. Catalizatorul a fost stocat în condiţii normale, în aer, timp de cinci ani. Din confruntarea constantelor de viteză a rezultat că activitatea catalizatorului depozitat timp îndelungat a scăzut, în funcţie de concentraţie (0,3—0,1% în greutate Ni/ulei) de 6—14 ori, la uleiul de floarea soarelui şi de 8—9 ori, la uleiul de măsline (la aceleaşi concentraţii de Ni). Pe baza calculului constantelor de viteză pentru descrierea reacţiilor succesive şi paralele, s-a stabilit că reacţia paralelă (acid linoleic —acid stearic) participă, la catalizatorul proaspăt, la saturarea acidului linoleic cu 13—15%. Cea mai mare influenţă asupra scăderii activităţii a fost exercitată de reacţiile de autooxidare ale grăsimii utilizate pentru pasivare.

ZAJÍC, J., BRÁT, J. şi VACKOVÁ, E., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 9, sept. 1983, p. 355—358.

A. W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea gravimetrică a cuprului (II) folosind clorhidratul N¹-hidroxi-N¹-(*m*-tolil)-N²-(*o*-clorfenil)-*p*-toluamidinei. Comunicarea descrie folosirea unui nou clorhidrat de N-hidroxiamidină, anume N¹-hidroxi-N¹-(*m*-tolil)-N²-(*o*-clorfenil)-*p*-toluamidina pentru determinarea gravimetrică a cuprului (II). Reactivul reacţionează cu cuprul (II) dînd un precipitat de culoarea pielei la *p*H în domeniul 2,2—11,5, dar reacţia este cantitativă numai la valori de *p*H de 3,3—11,0. Complexul, $(C_{21}H_{18}N_2OCl)_2Cu$, este stabil faţă de căldură şi acizi minerali diluaţi. Nu s-a observat pierdere de greutate peste 210°C. Reactivul coprecipitat poate fi îndepărtat complet prin spălare cu soluţie apoasă de etanol 50%, la cald, în care complexul este insolubil. Factorul de conversie (metal/complex metalic) este foarte mic (0,0833), din care cauză cantităţi mici de cupru pot fi determinate cu exactitate. Metoda este lipsită de interferenţa multor ioni străini. Interferenţa cauzată de fier (III) poate fi eliminată prin mascare cu acid tartric. Metoda este simplă, rapidă şi exactă. Devierea standard este mai mică decît devierea standard relativă.

MOHABEY, H., SHARMA, P. K., şi MISHRA, R. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 6, iun. 1983, p. 1624—1626.

E. B.

Metodă fotometrică de determinare a urmelor de vanadiu din materiale geologice şi aliaje. Se prezintă reacţiile vanadiului(V) cu acidul N-antranilohidroxamic în diferite condiţii de *p*H şi comportarea la extracţie a complecşilor în metilizobutilcetonă. Sînt descrise metode fotometrice noi, foarte sensibile şi selective pentru determinarea vanadiului(V) în prezenţa sau absenţa tiocianatului şi aplicaţiile lor în analiza oţelurilor înalt aliate, ilmenitei şi bauxitei. Spectrul de absorbţie al chelaţilor binari şi terţiari ai vanadiului(V) relevă maxime la 470, 535 şi 630 nm. Sistemul respectă legea Beer în domeniul 0,2—7,5 (oranj-roşu) 0,2—6,5 (albastru) şi 0,5—12 (verde) p.p.m. Coeficienţii molari de extincţie sînt $3{,}45 \cdot 10^3$, $1{,}06 \cdot 10^3$ şi, respectiv, $6{,}75 \cdot 10^3$ l.mol^{-1}cm^{-1}, iar sensibilitatea Sandell 0,0148, 0,0167 şi, respectiv, 0,0076 μg.cm^{-2}V(v).

BAG, S. P. ş. a. J. Indian Chem. Soc., **60**, nr. 3, mart. 1983, p. 226—230.

T. S.

Metodă spectrofotometrică pentru determinarea *p*-nitroanilinei. *p*-Nitroanilina, binecunoscut compus toxic, are un grad de toxicitate ridicat datorat prezenţei simultane a grupării amino substituite şi a grupării nitro în nucleul aromatic. Autorii prezintă o metodă spectrofotometrică simplă şi selectivă de determinare a *p*-nitroanilinei pe baza reacţiei de diazotare. *p*-Nitroanilina este diazotată cu azotat în mediu de acid clorhidric şi apoi cuplată cu α-naftol pentru a obţine un colorant de culoare roşie în mediu alcalin ($\lambda_{max} = 580$ nm; $\varepsilon_{max} = 3{,}7 \cdot 10^4$ l·mol^{-1}cm^{-1}). Colorantul azo format poate fi extras în alcool izoamilic, dînd un extract albastru care are coeficientul molar de absorbţie şi selectivitatea Sandell de $5{,}2 \cdot 10^4$ l·mol^{-1}·cm^{-1} şi, respectiv, 0,0024 μg·cm^{-2} la $\lambda_{max} = 630$ nm. Speciile prezente în mod obişnuit în apă, cationi anorganici, fenoli, compuşi nitro, aldehide, cetone, etc. nu dau interferenţe.

PAUL, K. L., ş. a. J. Indian. Chem. Soc., **60**, nr. 2, febr. 1983, p. 178—180.

T. S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţele solvenţilor asupra extragerii galiului (III) cu acid decanoic. Sînt descrise rezultatele extracţiei galiului (III) cu acid decanoic, în diferiţi solvenţi organici (toluen, clorbenzen, 1,2-dicloretan şi 1-octanol), la 25°C. Tăria ionică în faza apoasă a fost potrivită la 0,1 mol/dm³, cu perclorat de sodiu. Speciile extrase diferă de la solvent la sovent. Cu cît solventul este mai polar, cu atît decanoaţii extraşi sînt mai puţin polimerizaţi. Rezultatele obţinute sugerează că solventul are un rol important la extragerea metalelor cu un acid carboxilic.

YAMADA, H., IMAI, S. şi TAKEUCHI, E., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 5, mai 1983, p. 1401—1406.

E. B.

Extracţia argintului din soluţii de tiouree pe catozi de cărbune grafitat. În prezent, pentru extragerea metalelor nobile, în particular — a argintului, se aplică la scară largă procedee de absorbţie, urmate de eluare cu tiouree. În vederea valorificării soluţiilor de eluare, (avînd un conţinut de circa 30 g/l tiouree şi 1—10 g/l argint), s-a cercetat depunerea electrochimică a argintului pe catozi din cărbune grafitat. Lucrînd la densitate de curent catodic de ordinul 1000 A/m², la temperaturi de 40—50°C, s-au realizat extracţii de Ag de peste 98%. Se recomandă aplicarea industrială a procesului de recuperare electrochimică a argintului din soluţii sulfurice de tiouree.

VARENŢOV, V. K., BELIAKOVA, Z. T. şi BUŞKOV, V. N., J. Pricl. Him., **55**, nr. 7, iul. 1983, p. 1554—1559.

G. G.

Influenţa ionilor de F^-, Co^{2+} şi Ti^{4+} asupra procesului de sinteză şi a proprietăţilor polialuminatului de sodiu. Polialuminatul de sodiu, $(1 + x)\ Na_2O.\ 11\ Al_2O_3$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) constituie un electrolit solid cu o mare conductibilitate ionică în raport cu ionii Na^+. S-a stabilit că, în prezenţa unor adaosuri de oxizi de cobalt şi titan, se obţine faza β a polialuminatului de sodiu, caracterizată printr-o mare stabilitate a conductibilităţii electrice, care este practic independentă de prezenţa impurităţilor de F^-.

KOVALENKO, V. I., BUKIN, N. G. şi UKŞE, E. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 8 aug. 1983, p. 1348—1351.

G. G.

Studiul complecşilor Mn^{2+}, Co^{2+} şi Cu^{2+} cu acidul fulvic. Lucrarea se ocupă de implicaţiile naturii şi legăturii ionilor metalici Mn^{2+}, Co^{2+} şi Cu^{2+} cu materiile humice din apele naturale. Legătura Cu^{2+} la acidul fulvic provenit din sol, măsurată prin titrarea extincţiei fluorescenţei este mai puternică decît cele ale Co^{2+} şi Mn^{2+}, care sînt foarte asemănătoare. Constantele de stabilitate condiţională extrase din curbele construite pentru $pH = 6$ sînt $1{,}1 \cdot 10^5$ pentru Cu^{2+}, $5{,}1.10^3$ pentru Co^{2+} şi $4{,}2.10^3$ pentru Mn^2 . Cu ajutorul curbelor de legătură la *p*H 6 şi 7, se demonstrează un uşor avantaj din punctul de vedere al forţei, la Co^{2+} faţă de Mn^{2+}. Aceşti doi ioni metalici nu numai că tind să se lege foarte slab dar au şi o valoare a capacităţii de complexare foarte mică, aproximativ $1{,}5 \cdot 10^{-6}$M, comparată cu cea a Cu^{2+} de $2{,}0.10^{-5}$la $pH = 6$.

RYAN, D. K. ş. a. Can. J. Chem., **61**, nr. 7 iul. 1983, p. 1505—1509.

T. S.

Studiul complecşilor hexacianocobaltat(III) cu fenoli, aniline şi acizi benzoici. Făcînd apel la RMN de ^{59}Co, s-a studiat complexarea anionului hexacianocobaltat(III) cu zece fenoli substituiţi, opt aniline substituite şi opt acizi benzoici substituiţi, în soluţii de dimetilsulfoxid. În cazul fenolilor s-au observat transformări importante în deplasările chimice şi în lărgimea liniilor, atri-

buite interacţiunilor legăturilor de hidrogen. Constantele de echilibru variind cu substituenţii fenolului, se constată că valoarea lor este mai ridicată în cazul substituenţilor acceptori de electroni decît în cazul substituenţilor donori de electroni. Deplasările chimice sînt virtual independente de substituent. Datele arată că timpul de existenţă al complecşilor legaţi prin legături de hidrogen este lung în raport cu timpul de corelare rotaţională.

EATON, D. R., ş. a. Can. J. Chem, **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1524—1531.

T. S.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Influenţa condiţiilor procesului de sinteză asupra compoziţiei complexului $ZnSe.N_2H_4$ şi a produselor de descompunere ale acestuia. Seleniura de zinc, ZnSe, produs cu utilizări electronice, se poate obţine prin descompunerea termică a complexului $ZnSe.N_2H_4$, care se sintetizează prin reacţia dintre selenitul de zinc şi hidrazină, în curent de argon, la 390 K. Prin calcinarea complexului menţionat în vid, la 1023 K, rezulta ZnSe. S-a stabilit experimental că seleniura de zinc se obţine în condiţii optime la un raport molar hidrazină/selenit de zinc de minimum 15/1.

KOMPANICENKO, N. M., CEAUS, I. S., ANDREICENKO, V. G. ş.a., Ucr. Him. J., **49**, nr. 8, aug. 1983, p. 787—790.

G. G.

Proprietăţile aliajelor din sistemele $TlGaS_2-Nd_2S_3$ $TlGaSe_2-Nd_2Se_3$. Aliajele din sistemele binare complexe $TlGaS_2-Nd_2S_3$ şi $TlGaSe_2-Nd_2Se_3$ care prezintă proprietăţi optice şi fotoelectrice deosbit de valoroase, nu sînt încă suficient de studiate. S-au trasat, pentru prima dată, diagramele de echilibru ale acestor sisteme. S-a stabilit că solubilitatea Nd_2S_3 în $TlGaS_2$ au valori pînă la 0,3% molare, iar cea a Nd_2Se_3 în $TlGaSe_2$ — pînă la 0,7% molare. Folosind metoda Bridgman de creştere a monocristalelor, au fost obţinute monocristale în sistemele menţionate, care au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăţilor lor optice, fotoelectrice şi de luminiscenţă.

GUSEINOV, G. D., NADJAFOV, A. I., ALIEV, Rl A. ş. a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 8, aug. 1983, p. 1261—1264.

G. G.

Proprietăţile magnetice ale Ti_3O_5 aliat cu vanadiu. S-a constatat că în sistemul semiconductor-metal, în special în cazul sistemului Ti_3O_5 — vanadiu, în intervalul temperaturilor 450—470 K are loc o variaţie bruscă a proprietăţilor electrice, magnetice şi structurale. Cercetarea sistemului $Ti_{3-x}V_xO_5$ prin metoda susceptibilităţii magnetice a dus la elucidarea structurii cristaline a fazelor din sistemul menţionat şi a dus la delimitarea riguroasă a domeniilor de concentraţii în care se obţin compuşi cu aplicaţii tehnice speciale.

KELLERMAN, D. G., PERELIAEV, V. A., PALKIN, A. P. şi ŞVEIKIN G. P., J. Neorg. Him. **28**, nr. 7, iul. 1983, p, 1645—1649.

G. G.

CHIMIE ORGANICĂ

Analiza stereospecifică a triacilgliceri nelor cu acizi graşi rar întîlniţi în natură. S-a studiat structura gliceridelor din uleiurile de seminţe, care conţin cîte un acid gras rar întîlnit în natură, într-o cantitate mai mare. Au fost disponibile 12 plante din trei familii. În afară de analiza stereospecifică a triacilglicerinelor prin lipazele din pancreas şi prin diferite ciuperci, s-au mai efectuat şi deacilări cu bromură de etilmagneziu. Cu ajutorul analizei cromatografice de lichide de înaltă presiune (HPLC) cu fază inversă a reuşit separarea în triacilglicerine individuale, avînd loc chiar o separare a unor gliceride, care se deosebesc între ele numai printr-un acid gras izomer. Repartiţia acizilor graşi pe poziţiile sn nu urmează la toate plantele ipoteza lui C.D. Evans.

SEHER, A. şi FIEBIG, H. J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 9, sept. 1983, p. 333—338.

A. W.

Influenţa diverşilor parametri de reacţie asupra reactivităţilor acizilor graşi înalt nesaturaţi în timpul hidrogenării parţiale pe catalizator de nichel şi asupra formării de acizi mono si di-etilenici izomeri. Un ulei de menhaden (specie de hering american) rafinat, cu indicele de iod 189, a fost hidrogenat pe un catalizator de nichel la diferite temperaturi, viteze de agitare, presiuni ale hidrogenului şi conţinuturi de nichel. În timpul hidrogenării au fost colectate probe pentru a calcula selectivităţile diferitelor clase de acid gras C_{20}(diene. . .pentene). În fiecare caz s-a observat o mare diferenţă a reactivităţilor dintre acizii 20:1 şi 20:2, dar acizii 20:3, 20:4 şi 20:5 aveau o comportare similară faţă de catalizatorul de nichel. Parametrii de reacţie aveau o mare influenţă asupra selectivităţii 20:2, fără să influenţeze, însă, selectivitatea 20:3, 20:4 şi 20:5. Repartiţiile de izomeri 20:1 şi 20:2 depindeau de asemenea, de parametrii de reacţie. Pentru acizii 20:1, s-a observat o acumulare a izomerilor cu legăturile etilenice apropiate de grupa carboxil, în special *cis* Δ 5, *trans* Δ 5 şi *trans* Δ 6, la temperaturi ridicate. Rezultatele pot fi interpretate ca o combinaţie a unei migrări substanţiale a legăturilor etilenice cu o hidrogenare concomitentă de preferinţă a acelor legături etilenice, care au fost cel mai mult îndepărtate de grupa carboxilică.

SEBEDIN, J. L. şi ACKMAN, R. G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 9, sept. 1983, p. 339—346.

A. W.

Despre vitamina B-15 nedescoperită (acidul pangamic). Urmărind substanţe stimulatoare ale respiraţiei celulare, autorii au găsit în literatură indicaţii privind substanţa din titlu. Studiul cît se poate de exhaustiv al literaturii a relevat apariţia începînd din 1951 a circa 234 publicaţii. Analiza acestora a scos în evidenţă o oarecare confuzie datorită faptului că, nu numai gluconodimetilaminoacetatul şi glucono-di-diizopropilaminoacetatul, cît şi sărurile lor de sodiu şi de calciu, dar şi dicloracetatul de diizopropilamoniu sînt comercializate sub denumirea de vitamină B-15. Articolul trece apoi în revistă indicaţiile din literatură privind experienţele pe animale şi cercetările clinice, discută succint procedeele folosite pentru analiza şi identificarea vitaminei B-15 sau a acidului pangamic (analiza elementară, determinarea azotului, determinările titrimetrice, măsurarea rotaţiei optice, analizele colorimetrice şi spectrofotometrice, cromatografia pe hîrtie şi în strat subţire, cromatografia de gaze, spectroscopia în IR şi RMN), iar în final, caracterul de vitamină. În legătură cu acesta din urmă se face remarca că nici eficacitatea fiziologică, farmacologică sau terapeutică, nici starea naturală nu determină caracterul de vitamină al unei substanţe, fapt neluat în consideraţie într-o măsură suficientă de cercetătorii substanţelor specificate.

RIEMSCHNEIDER, R. şi QUELLE, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, (56), nr. 14, 1 sept. 1983, p. 397—399.

A. W.

Mecanismul conversiei catalizate de clorura stanică a 1,2,3,4,-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranozei în triacetillevaglucozan. În prezenţa $SnCl_4$, 1,2,3,4-tetra-O-acetil-ß-D-glucopiranoza este convertită în 2,3,4—tri-O-acetillevoglucozan, chiar la temperatura camerei. În prezentul articol se relevă posibilitatea ca, în afară de complexul iniţial, în care $SnCl_4$ este ataşată grupei hidroxil a substratului, să se formeze de asemenea şi o mică cantitate dintr-un alt complex, într-o reacţie de echilibru, în care un acid Lewis se leagă de grupa C-1 acetil, iar conversia are loc prin intermediul acestui din urmă complex. Se elucidează structura produsului format ca un complex şi se prezintă noi date sub aspectul chimiei complecşilor, pentru justeţea mecanismului Lemieux.

ZÁRA-KACZIÁN, E., DEÁK, GY, şi HOLLY, S., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 4, aug. 1983, p. 379—391.

A. W.

Hidrogenări catalizate eterogen în domeniul sintezei substanţelor parfumate. Articolul este o trecere în revistă a literaturii de specialitate privind utilizarea hidrogenărilor catalizate eterogen în domeniul sintezei substanţelor parfumate. Cunoştinţele de pînă acum sînt clasificate sistematic după tipul legăturii care reacţionează. În afară de

hidrogenarea legăturii duble, a legăturii triple, a grupei aldehidice şi cetonice şi a sistemelor aromatice, sînt incluse şi reacţii hidrogenolitice, dîndu-se exemple de utilizare a acestor reacţii pentru sinteza substanţelor parfumate. Merită atenţie atît compuşii cei mai importanţi, care astăzi sînt obţinuţi prin procedee devenite aproape clasice, cît şi unele substanţe, a căror importanţă va creşte abia în viitor. Hidrogenările menţionate mai posedă o serie de alte posibilităţi de utilizare, în special pentru sinteza substanţelor speciale, care nu au fost încă publicate. Aceste hidrogenări, precum şi hidrogenările de substanţe conţinînd azot şi sulf nu au fost incluse în prezenta trecere în revistă.

ČERVENY, L. şi RUŽIČKA, V., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 9, sept. 1983, p. 362—370.

A. W.

Analogi cu activitate biologică ai prostaciclinei 2. Sinteza 13- oxaprostaciclinelor. Se descriu sinteza şi activitatea antiagregantă a derivaţilor de 13-oxaprostaciclină (1). Intermediarul-cheie, 13-oxaprostaglandinele (4) au fost obţinute din epoxialcoolul (2) prin scindarea inelului epoxidic în urma reacţiei cu derivaţi de heptandiol (3). Iodociclizarea oxaprostaglandinelor a furnizat iodo-eteri (6), care au fost dehidrohalogenaţi la oxaprostacicline (1). Compusul cu cea mai mare activitate in vitro a fost 13,14-dihidro-13-oxaprostaciclina (1b). Activitatea antiagregantă a lui (1b) a fost de 10 ori mai slabă decît cea a sării de sodiu a prostaciclinei.

NOVÁK, L., ASZÓDI, I., KOLONITS, P., SZABÓ, E., STADLER, I., SIMONIDESZ, V. şi SZÁNTAY, CS , Acta Chim. Hung , **113**, nr. 4, aug. 1983, p. 355—365.

A. W.

Sinteza 5''-deoxi-5''-fluorlividomicinei B. Lividomicina B este un antibiotic din familia aminoglicozidelor, produs de *Streptomyces lividus* nov. sp. A fost preparat un derivat al ei, 5''-deoxilivomicina B, care, însă, manifestă o slabă activitate bacterială, sugerînd importanţa rolului grupei 5''hidroxil în acţiunea antibacterială. În articol se descrie prepararea 5''-deoxi-5''-fluorilividomicinei B, pentru a se putea investiga influenţa atomului de fluor, puternic electronegativ, în locul grupei 5''-hidroxil, electronegative, din lividomicină. Derivatul mascat al lividomicinei B, în care numai grupa 5''-hidroxil rămîne liberă, a fost preparat mai întîi şi apoi tratat cu trifluorura de dietilamoniusulf cînd rezultă 5''-deoxi-5''fluorlividomicina B. Concomitent s-a observat formarea şi a unui compus macrociclic, un 2',5''-carboamat, lipsit de activitate antibacterială. Din spectrele antibacteriale ale 5''-deoxi-5''-fluor- şi clorlividomicinei B, în comparaţie cu cele ale lividomicinei B şi 5''-deoxilividomicinei B, rezultă că înlocuirea grupei 5''-hidroxil cu halogeni micşorează activitatea antibacterială, compusul fluorurat fiind, însă, mai activ.

TORH, T., TSUCHIYA, T., UMEZAWA, S şi UMEZAWA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 5, mai 1983, p. 1522—1526.

E. B.

Ergolinpropionamide cu acţiune antihipertensivă. Metodele cele mai des uzitate pentru prepararea de compuşi ergolinamidici s-au bazat pe substituţia nucleofilică a unui ergolinmetil tosilat printr-un carbanion derivat de la un compus metilenic activat corespunzător.
A fost sintetizată o serie de derivaţi ai acidului 6-metilergolin-8β-il-propionic prin condensarea esterului 6-metilergolin-8β-metanol-tosilic cu sărurile de sodiu ale malondiamidei şi malondinitrilului sau cu sărurile de sodiu ale cianacetatului de etil, acetacetatului de etil şi metilsulfonil acetatului de etil, urmată de tratarea cu amine corespunzătoare, care conduc la amidele respective. Studiul relaţiei dintre structură şi activitate relevă că modificările la catena laterală de la C-8 pot îmbunătăţi selectivitatea efectelor antihipertensive, în timp ce introducerea în substituenţi în alte poziţii ale nucleului ergolinic conduce la rezultate nefavorabile în acest sens. Prin testarea biologică a acţiunii se constată că cel mai interesant derivat antihipertensiv este 2(R,S)-cian-3-(6-metilergolin-8β-il)-propionamida.

BERNARDI, L., BOSISIO, G., MANTEGARI, S , SAPINI, O., TEMPERILLI A., SALVATI, P., di SALLE, E., ARCARI, G. şi BIANCHI, G., Arzneim-Forsch./Drug. Res, 33 (II), nr. 8 aug. 1983, p. 1094—1098.

M. M.

Sintezele unor derivaţi cardiosteroizi activi pe cale orală. A fost sintetizată o serie de derivaţi acilcardiosteroidici prin reacţia dintre helebrigenină cu cloruri acide sau anhidride acide. Helebrigenina se obţine prin extracţia helebrinei din rizomii şi rădăcinile uscate de specii de Helleborus urmată de clivaj enzimatic, utilizînd celuloză. Prin acilarea selectivă a grupării hidroxilice la poziţia 3, care se poate evidenţia prin spectroscopie H—RMN, se obţin o serie de cardiosteroizi activi cardiotonici. Condiţiile de reacţie diferă în funcţie de derivatul acid utilizat. Prin analogie cu strofantina, reducerea la o grupare alcool ar trebui să ajute la stabilizarea moleculei. Cel mai selectiv agent reducător se dovedeşte a fi hidrura de litiu tri*ter*ţ-butoxialuminiu. Deşi derivaţii sintetizaţi nu conţin nici un rest glucidic la poziţia 3, au viteze de absorbţie aproape 100%, pe lîngă activitatea puternic cardiotonică cerută.

Pentru evaluarea activităţii pe subiecţi umani a fost ales D 12316 (acrihellin), helebrigenin-3 β-dimetilacrilat. Rezultatele testărilor biologice indică faptul că toţi compuşii sintetizaţi posedă un index terapeutic superior celui al glucosidelor cardiace convenţionale.

ENGEL J., ISAAC O., POSSELT K., THIEMER K. şi UTHEMANNTT., Arzneim-Forsch./Drug Res. 33 (II), nr. 9 sept. 1983, p. 1215—1218.

M. M.

Cercetarea relaţiei dintre structura şi activitatea analogilor de prostaciclină. A fost sintetizată o serie de analogi ai prostaciclinei şi a fost analizată relaţia dintre structura acestora şi activitatea asupra presiunii sanguine. Analogii prostaciclinei descrişi se obţin prin înlocuirea de $C_1—C_4$ de la aceasta printr-un rest carboxifenilenic. Analiza relaţiei între structura şi activitatea compuşilor obţinuţi — testată atît in vivo cît şi in vitro prin urmărirea agregării plachetelor sanguine — reliefează că: înlocuirea $C_1—C_4$ de la prostaciclină cu o grupare carboxifenilenică conduce la analogi cu o mare activitate specifică, care sînt mai stabili la hidroliza chimică la valori de *p*H fiziologice şi rezistă simultan la degradarea enzimatică la β-oxidare ; aceeaşi modificare poate fi aplicată la carbaprostaciclină şi, posibil, şi la alţi analogi ai prostaciclinei cu nucleu modificat; radicalul terminal $C_{12}—C_{20}$ al prostaciclinei răspunde de modificări într-un mod similar ca şi prostaglandinele. Hidrogenarea dublei legături Δ 13 determină o scădere moderată a activităţii; rezistenţa faţă de 15-hidroxiprostaglandindehidrogenază poate fi obţinută în mod analog ca la prostaglandine; cei mai activi compuşi din seriile prostaciclinei şi carbaprostaciclinei *m*-carboxifenilen modificate sînt cei în care restul *n*-pentil din prototipul natural se substituie cu un rest ciclohexil.

FLOHÉ, L., BÖKE, H., FRANKUS, E., KIM, S. M. A., LINTZ, W. LOSCHEN, G., MICHEL G., MÜLLER, B., SCHNEIDER, J., SEIPP, U VOLLENBERG, W., WILSMANN, K., Arzneim-Forsch / Drug Res., 33 (II),nr. 9, 1983, p. 1240—1248.

M. M.

Noi formazani şi indoli tetrazolici ca potenţiali agenţi activi asupra sistemului nervos central. Avînd în vedere că noii compuşi indolici cu azot în catena laterală, formînd o parte dintr-un nucleu periferic, s-a dovedit că posedă o puternică acţiune asupra sistemului nervos central, a fost sintetizată o serie de noi săruri: bromură sau iodură de fenil tetrazol-2 aril-5-(3'-indol)-5 substituit prin oxidarea de fenilformazani l-aril-3-(3'-indol)-5 substituiţi. Toţi compuşii obţinuţi, testaţi *in vivo şi in vitro* prezintă diferite grade de activitate de inhibare a monoaminooxidazei, la diferite concentraţii, sărurile iodurate fiind mai active decît cele bromurate. Compusul 1 fenil-3-(3'-indol-5-(*p*-clorfenil) formazan se dovedeşte cel mai activ inhibitor de monoaminooxidază şi cu o marcată acţiune antidepresivă în special *in vivo*. De asemenea compusul l-(ortometilfenil)-3-(3'-indol)-

5-ortometilfenilformazan posedă activitate antidepresivă atît *in vivo*, cît şi *in vitro*.

SAHTI, G., GYRATI, V. R., NATH, C., AGARWAL, J. C., BHARGAVA, K. P., şi SHANKER, K., Arzeneim-Forsch./ Drug Res. 33(II), nr. 9,, sept. 1983, p. 1218—1221.

M. M,

Relaţii cantitative între structură şi activitate la o serie de compuşi antiinflamatori. În vederea dezvoltării de noi compuşi cu acţiune antiinflamatorie au fost analizate relaţia cantitativă dintre structura şi activitatea unor derivaţi de acid salicilic utilizîndu-se analizele Fujita-Ben şi Hansch. Cu excepţia grupării fenil la poziţia 5, toţi ceilalţi substituenţi descresc sau cresc în mod neînsemnat activitatea. De asemenea, s-a observat că substituţia ulterioară la substituentul fenilic afectează considerabil activitatea. Substituţia printr-o grupare fluorurată la substituentul fenilic, indiferent de poziţie, determină schimbări în activitate. În cazul cînd toţi atomii de hidrogen ai grupării fenilice sînt înlocuiţi cu fluor poate avea loc o creştere a activităţii antiinflamatorii. Se apreciază însă că substituţia simultană a tuturor hidrogenilor prin fluor nu este favorabilă pentru schimbarea activităţii, probabil datorită efectelor spaţiale şi/sau electronice. Se poate conclude că tipul de compuşi în care substituentul fenilic este substituit la poziţia 4 printr-un atom de fluor şi un alt atom de fluor este prezent la o distanţă maximă accesibilă — de preferat la poziţia 2 — posedă o mare activitate.

Dintre cei 500 salicilaţi analizaţi cu cea mai mare eficacitate şi siguranţă la administrare se consideră a fi duflunisal adică acidul 5-(2,4-difluorfenil)-2-hidroxibenzoic.

GOMBAR, V., KAPOOR, V. K şi SINGH, H., Arzneim-Forsch. / Drug Res., 33(II), nr. 9, 1983, p. 1226—1231.

M. M.

INGINERIE CHIMICĂ

Cum poate fi mărită productivitatea cristalizoarelor? Progresul în industria chimică ridică cerinţe tot mai înalte faţă de calitatea produselor. În cadrul tehnologiilor chimice, cristalizarea — ca procedeu de separare — determină principalele caracteristici fizice ale produsului finit, cum sînt: mărimea granulelor şi repartiţia granulometrică, aspectul şi duritatea cristalelor, manipularea şi capacitatea de depozitare etc. Se înţelege deci, interesul crescînd prezentat de cristalizare, ca procedeu posibil de purificare, separare sau recuperare, în industrie. În articol se prezintă posibilităţi de mărire a productivităţii cristalizoarelor. Metodele se bazează pe anumite decizii legate de existenţa mai multor posibilităţi şi de alegerea procedeului adecvat şi a modului de funcţionare corespunzător, cu luarea în consideraţie a capacităţii şi calităţii de produs necesare. Se dă un exemplu pentru experienţele de laborator.

BLICKLE, T., BARÁTOSSY, J., HALÁSZ, S. şi FARKAS, B., Chem. Ind., 105, (XXXV), nr. 8, aug. 1983, p. 460—463.

A. W.

Cromatografia — un procedeu de separare industrial. În industria chimică există la ora actuală o cerere de procedee eficiente pentru separarea amestecurilor multicomponente. Procedeul de separare ar trebui să nu ia în consideraţie componentele ce trebuie separate. În modul acesta, valorile admisibile ale *p*H-lui şi domeniile de temperatură sînt delimitate. În afară de aceasta, procedeul trebuie să fie economic, ceea ce implică un consum redus de energie şi substanţe chimice sau o recuperare a acestora din urmă. Procedeul trebuie să reprezinte o poluare cît mai redusă a mediului înconjurător. Cromatografia de lichide industrială oferă o soluţie pentru multe probleme de separare la amestecurile multicomponente. Cromatografia de lichide este recunoscută ca un procedeu analitic eficient. Este de aşteptat ca acest procedeu să devină în curînd un proces unitar de mare eficienţă in industria chimică. În articol se tratează aspecte legate de construcţia şi umplutura coloanelor de separare, precum şi de controlul procesului Se dau exemple de utilizare a procedeului în industria chimică din Finlanda, şi anume: separarea melasei sfeclei de zahăr cu obţinerea zaharozei, separarea fructozei de glucoză, obţinerea xilitolului, producerea de manitol, xiloză şi betaină; ca exemplu de separare prin schimb ionic se dau îndepărtarea parţială a sodiului din gluconatul de sodiu, cît şi separarea leucinei de izoleucină.

HEIKKILÄ, H., Chem. Ind., 105 (XXXV), nr. 8, aug. 1983, p. 455—457.

A. W.

Fenomene de transport în reactoare cu trei faze, cu solide fluidizate. Reactoare în care trei faze, gaz/lichid/solid, vin în contact şi sînt aduse la reacţie au în practică multiple forme de aplicare: hidrogenări catalitice, oxidări, polimerizări, reacţii ale gazului de sinteză pînă la instalaţii de lichefierea cărbunilor şi aplicaţii în biotehnologie. În centrul atenţiei autorilor au fost acele reactoare în care solidul este trecut în stare fluidizată fără aport de energie mecanică, ci numai prin fluxul fazei lichide. Este vorba, deci de reactoare cu trei faze, în pat fluidizat, şi coloane cu bule cu solid suspendat. Avantajele unor asemenea reactoare sînt un contact intensiv între faze şi o mare stabilitate termică. În articol se insistă asupra proceselor de transport de masă în şi între faze (dispersie şi schimb de mase). Concepţiile cu privire la modelele de dinamica fluidelor sînt tratate calitativ. Transferul de căldură, precum şi cel de mase lichid/solid cît şi cel gaz/lichid sînt discutate pe larg, ţinînd seamă că cunoaşterea parametrilor de dinamica fluidelor a duratei de şedere a fazelor şi a proprietăţilor de transfer de mase şi de căldură între faze, împreună cu cinetica procesului, formează premisele necesare pentru modelarea unor reactoare cu trei faze. În final este discutată problema modelării unor reactoare cu trei faze, cu solide fluidizate.

DECKWER, W. — D. şi SCHUMPE, A., Chem. — Ing. — Tech., 55, nr. 8, aug. 1983, p. 591—600.

E. B.

Procese elementare la producerea şi stabilizarea de emulsii. Obţinerea de emulsii poate fi realizată fie pe cale mecanică, prin agitatoare sau maşini de emulsionare, fie pe cale chimică, prin adăugare de emulgatori, adaosul de energie mecanică sau chimică conducînd la împărţirea fazei interne. În practică, la dezvoltarea unor noi emulgatori, la introducerea acestora în diferite ramuri industriale, precum şi în cazurile cînd trebuie să fie distruse emulsii, este de deosebită importanţă cunoaşterea proceselor elementare care au loc. La emulsionarea pe cale chimică, au rol nu numai difuziunea, adsorbţia şi împrăştierea de particule, ci şi fluxurile şi turbulenţele care apar la desfacerea picăturilor. Şi vitezele cu care se desfăşoară diferitele procese elementare trebuie astfel potrivite încît să fie suficiente pentru durata de existenţă a picăturilor pentru ca să poată acţiona factorii care răspund de stabilitatea unei emulsii. Conlucrarea diferitelor etape parţiale arată mecanismele de acţiune diferite la emulgatori şi stabilizatori. Un stabilizator se deosebeşte de un emulgator prin faptul că tensiunea interfacială între fazele care trebuie emulsionate nu este sensibil micşorată. El este atît de greu solubil în faza internă ce trebuie emulsionată încît nu poate pătrunde în aceasta. Studiul structurilor care apar la sisteme apoase de agenţi tensioactivi au arătat că umflarea micelilor este un proces elementar care răspunde pentru solubilizare şi formare de creme. Cercetările efectuate au dus la concluzia că în prezent nu există încă nici o teorie care să permită prezicerea acţiunii unui emulgator, stabilizator sau solubilizator şi nici metode fizico-chimice adecvate pentru asemenea prezicere.

HEUSCH, R., Chem. — Ing. — Tech., 55, nr. 8, aug. 1983, p. 608—616.

E. B.

Domeniile de aplicare şi perspectivele tehnicii membranelor în biotehnologie. Pentru biotehnologie, introducerea tehnicii membranelor conduce la o scădere a costurilor, concomitent cu avantajul că prelucrarea se face la temperatură normală şi în domeniu obişnuit de pH. Ea se aplică la dializă, electrodializă, ultrafiltrare şi osmoză inversă. În articol, autorii se ocupă de ultimele două domenii de aplicare. La ultrafiltrare şi osmoză inversă se folosesc membrane semipermeabile pentru separarea, concentrarea şi separarea de molecule din soluţii, conform mărimii şi configura-

ţiei acestora. Diferenţa dintre cele două părţi ale membranei acţionează drept forţa pentru separare. O membrană pentru ultrafiltrare reţine macromolecule şi permite trecerea unor molecule mai mici, pe cînt o membrană pentru osmoză inverse este permeabilă, în principiu, numai pentru apă. În primul caz, membrana este poroasă şi presiunea de lucru este sub circa 1 MPa, pe cînd pentru al doilea caz, membrana nu este poroasă şi pentru procesul de separare sînt necesare presiuni de 4—10 MPA, funcţie de presiunea osmotică a soluţiei. Tehnica membranei se introduce în diverse cazuri. Concentrarea unui produs iniţial sau final, mai ales la purificarea şi concentrarea de enzime (ultrafiltrarea) şi la concentrarea de antibiotice (osmoza inversă), separarea unui produs iniţial sau final de componenta activă, mai ales în cazul reacţiilor enzimatice, unde membrana de ultrafiltrare reţine moleculele cu mase moleculare mai mari şi permite trecerea moleculelor cu mase moleculare mai mici; folosirea unei membrane cu acţiune de „barieră" permite astfel filtrarea de săruri minerale, aminoacizi, monozaharide şi dizaharide şi reţinerea de enzime, proteine şi celuloză. În unele cazuri, membrana semipermeabilă se introduce ca matrice pentru tratarea unor microorganisme şi enzime imobilizate, în acest scop folosindu-se de obicei tipul cu fibre goale în interior.

LÓPEZ-LEIVA, M. şi TRÄGÅRDH, G.. Chem. — Tech. (Leipzig) 35, nr. 8, aug. 1983, p. 381—385.

E.B.

Caracterizarea cocsurilor pentru electrozi. În ultimul timp s-a reuşit să se efectueze caracterizarea materialelor folosite la fabricarea de electrozi de cocs, la un nivel ştiinţific superior, stabilindu-se o serie de relaţii între caracteristicile fizico-chimice ale cocsurilor şi proprietăţile de electrod, fără să se ajungă, însă, la corelaţii cantitative. Pornind de la nivelul de cunoştinţe internaţionale şi pe baza experienţelor proprii, autorii consideră că conţinutul de impurităţi, macrostructura, microstructura cristalografică şi parametrii fizici (de exemplu coeficientul de dilatare termică) au rol hotărîtor pentru calitatea unui cocs de electrod. Astfel, cocsurile superioare de electrozi trebuie să aibă un conţinut redus de cenuşă (mai mic de 0,30%. Conţinutul de sulf să fie mai mic de 0,5%. O structură puternic anizotropă a cocsului este premiza pentru o înaltă valoare de întrebuinţare a electrozilor O anizotropie optică ridicată este în corelaţie cu o bună grafitabilitate a cocsului şi cu coeficienţi mici de dilatare termică a grafitului rezultat. Cel mai bun parametru pentru caracterizarea grafitabilităţii sînt densitatea, stabilită cu xilen, după calcinarea cocsului, şi mărimea cristalitelor în materialul grafitizat. Cele mai mici valori pentru coeficienţii de dilatare termică le prezintă cocsurile de răşinoase, iar cele mai mari, cocsurile de smoală de cărbune brun, valori intermediare fiind prezentate de cocsurile de petrol şi cele de răşini bituminoase.

PREISS, H. şi OLSCHINKA, P., Chem. Tech, (Leipzig), 35, nr. 8, aug. 1983, p. 411—413.

E. B.

Reactor pentru fermentare cu agitatoare de mare viteză. Se indică bazele de calcul pentru proiectare şi se dau schemele unor reactoare de mare capacitate (între 100 şi 1000 m³) pentru procese de fermentare, prevăzute cu sisteme de agitatoare mecanice de mare viteză (pînă la 1000 ture/minut) şi cu sisteme de agitare cu gaz. Reactoarele sînt caracterizate prin acest sistem complex de agitare şi prin modul de amplasare al duzelor de gaz, deasupra paletelor agitatoarelor mecanice. Se dau schemele de principiu pentru diferite variante constructive.

KVASNICKA, J., Chem. Prům., 33/58, nr. 7, iul. 1983, p. 350—358.

G. G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Aspecte de inginerie chimică şi economice cu privire la convertirea unor gaze sărace în SO_2 la acid sulfuric. Spre deosebire de instalaţiile de obţinere de acid sulfuric pe baza arderii sulfului, al căror scop este numai obţinerea acidului, instalaţiile de obţinere a acidului sulfuric pe bază de gaze reziduale din metalurgie pot fi caracterizate ca instalaţii pentru protecţia mediului înconjurător, respectiv pentru desulfurarea gazelor reziduale cu SO_2. Aplicarea directă a procedeelor de contact are, însă, limite în cazul gazelor reziduale cu mai puţin de 4%—vol. SO_2, cauzate de problema menţinerii bilanţului de apă al sistemului cu acid, precum şi a situaţiei autoterme în sistemul catalitic. Deosebit de adecvat în aceste cazuri s-a dovedit procedeul oxid de azot — acid sulfuric, dezvoltat de firma Ciba Geigy, Elveţia, pentru prelucrarea unor gaze foarte sărace în SO_2. Prima instalaţie industrială funcţionează din 1979 (la Goslar), prelucrînd 10 000 m³ N gaze reziduale/h, cu concentraţii de 0,8—1,5%-vol. SO_2, provenite de la o instalaţie de prăjire a molibdenitei. Acidul de producţie are o concentraţie de 70—75% H_2SO_4. Procedeul poate fi considerat ca o versiune modernă a procedeului de obţinere a acidului sulfuric în camere de plumb. Sînt făcute consideraţii cu privire la condiţiile specifice de lucru şi la caracteristicile de inginerie chimică a procedeului şi se discută unele aspecte economice la prelucrarea gazelor reziduale cu concentraţii mici de SO_2 în vederea obţinerii acidului sulfuric.

SANDER, U. şi FATTINGER, V., Chem. — Ing. — Tech., 55, nr. 8, aug. 1983, p. 601—607.

E. B.

Probleme legate de optimizarea procesului de electroliză a clorurilor alcaline în celule cu membrane schimbătoare de ioni. Se prezintă o analiză a influenţei condiţiilor de lucru create în compartimentul catodic al unei celule de electroliză a NaCl, prevăzute cu o membrană cationică, asupra randamentului de obţinere a NaOH în decursul procesului de electroliză. S-a stabilit experimental că mărirea densităţii de curent pe membrana cationică are un efect favorabil asupra electrolizei. Se dau schemele unei celule de electroliză cu membrană şi ale unei instalaţii de electroliză echipate cu celule cu membrană.

DYLEWSKI, R. şi MUSZKO, A., Chemik, 36, nr. 6, iun. 1983, p. 149—152.

G. G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Defluorurarea fosfogipsului. În decursul ultimelor decenii a devenit actuală problema valorificării fosfogipsului pentru producerea acidului sulfuric. În U.R.S.S. a fost elaborată o nouă tehnologie de fabricare a H_2SO_4 din fosfogips, în cadrul căreia prima fază o constituie defluorurarea. Procedeul constă în tratarea termică a fosfogipsului, la temperatura de 300°C, timp de 30 minute, cînd are loc o degajare a fluorului în proporţie de 85—95% (pînă la un conţinut mediu de 0,02% F rezidual). Se dau diagramele experimentale care descriu desfăşurarea procesului.

BORISOV, V. M., BEREZKINA, L. G., DIAKONOVA, T. I. şi BORISOVA, S. I., Him. Prom., nr. 7, iul. 1983.

G. G.

Granularea sulfatului de calciu semihidrat cu adaos de $Ca(NO_3)_2$. Sulfatul de calciu semihidrat, rezultat din tehnologia de fabricare a acidului fosforic de extracţie, nu poate fi utilizat în fabricarea cimentului, datorită caracteristicilor sale fizice necorespunzătoare. A fost elaborată o nouă tehnologie de granulare a sulfatului de calciu semihidrat, bazată pe introducerea în masa de $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ a unor adaosuri de 1—8% $Ca(NO_3)_2$ (calculate în raport cu materialul uscat). Proporţia de $Ca(NO_3)_2$ introdus variază în funcţie de conţinutul de P_2O_5 hidrosolubil din probă.

SAVINKOVA, E. I., GAŞKOVA, V. I., ZAHAROVA, L. E. ş.a., Him. Prom., nr. 7, iul. 1983, p. 421—422.

G. G.

Analiza funcţionării instalaţiilor de granulare pentru presarea îngrăşămintelor fosfatice. Pe baza datelor experimentale din instalaţiile industriale de granulare a îngrăşămintelor fosfatice, a fost efectuată analiza mate-

matică a procesului, care a dus la stabilirea unei tehnologii optime de lucru. Fluxul tehnologic elaborat cuprinde următoarele etape: granulele fine, obținute din granularea inițială, se dozează și se omogenizează în cantități riguros determinate, cu materialul fin rezultat din clasificare. Acest amestec se trimite la presare, se clasifică, iar materialul fin rezultat se trimite la presarea a doua. Produsele presării se supun la sfărîmare și se clasifică în produs finit și în material fin, care servește ca adaos la materialul granulat inițial. Se dă schema circuitului de materiale.

SEBALLO, V. A., MERKULOVICI, L. B., STUJKOV, V. N. și TURKO, M. R., J. Pricl. Him., 55, nr. 7, iul. 1983, p. 1444—1449.

G. G.

Căile de separare ale compușilor fluorului din produsele intermediare rezultate din atacul fosfaților cu acid azotic. A fost elaborată o nouă tehnologie, bazată pe recircularea soluțiilor, prin care se poate mări considerabil gradul de defluorurare a produselor intermediare, rezultate din procedeul de atac cu acid azotic a fosfaților naturali. Esența procedeului constă în precipitarea fluosilicaților, în prezența unui exces de ioni de SiF_6^{2-}. Excesul necesar se realizează prin recircularea soluțiilor cu conținut de fluor, obținute prin amonizarea soluțiilor mixte de azotați și fosfați. Se dă schema procesului de recirculație.

DMITRIEVSKI, B. A., IAROȘ, E. B. și DMITRIEVA, V. D. J. Pricl. Him., 55, nr. 7, iul. 1983, p. 1441—1444.

G. G.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Conversia industrială continuă a celulozei în glucoză pe cale enzimatică. Contribuție experimentală la obținerea de randamente ridicate. Obținerea de glucoză din celuloză și materiale celulozice, pe cale enzimatică, poate dobîndi interes industrial susținut dacă procesul operează în condiții care să corespundă, în ceea ce privește costul de producție, cu costurile glucozei din amide. Scopul cercetării autorilor a fost studierea sistematică a parametrilor care influențează rezultatul, spre a se putea stabili condițiile operative optime din punct de vedere economic. Parametrii care au fost luați în considerație sînt: structura moleculară și polimerizarea celulozei, prezența unor materiale asociate, suprafața fibrei celulozice, cristalinitatea celulozei, stabilitatea termică a enzimei. Pentru o mai bună cunoaștere a parametrilor care influențează cantitativ (și deci din punct de vedere economic) randamentul în glucoză au fost efectuate experiențe directe pentru unele aspecte specifice ale problemei: inhibarea reacției, tipul de aparatură, condițiile hidrolizei enzimatice, raporturile între substrat, enzimă și apă, tipul celulozei. Probele experimentale efectuate au condus la stabilirea unei prime serii de parametri fundamentali pentru punerea la punct a unui proces continuu de obținere a glucozei din celuloză, utilizabil pentru scopuri industriale, cu rezultate economic avantajoase.

MAZZARACCHIO, P. și BARBIROLI, G., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 7—8, iul. — aug. 1983, p. 469—473.

E. B.

MEDICAMENTE

Aspecte microbiologice ale preparatelor topice. Majoritatea preparatelor topice sînt deja produse în condiții aseptice de preferință condiționate în tuburi metalice, din mai multe motive, fiind considerate forma cea mai potrivită de ambalare a acestor produse. În consecință aceste produse prezintă o siguranță relativă la administrare. Pentru a elimina posibilitatea contaminării preparatelor cu germeni patogeni și alți germeni așa-numiții „germeni de risc", se impune un control al materiilor prime introduse în fabricație. În aceste condiții și dacă produsele sînt ambalate în tuburi sau sub formă de aerosoli, utilizarea de conservanți nu este absolut necesară, în multe cazuri. Trebuie avut în vedere că prezența conservanților nu constituie o garanție 100% împotriva contaminării microbiene.

Analizînd conservanții disponibili pentru preparatele topice se constată că în afară de esterii PHB pentru preparate la gama de *p*H între 4 și 9 mai sînt disponibili numai benzoatul de sodiu, acidul ascorbic și alcoolul benzilic pentru domeniul acid, adică la *p*H sub 6. Referitor la cerințele privind puritatea microbiologică trebuie acordată mai mare importanță limitelor de sensibilitate a metodelor.

Von WALHAÜBER, K. H., Pharm. Ind., **45**, nr. 7, iul. 1983, p. 709—714.

M. M.

Granulare cu rotor — evaluarea, procesului tehnologic de obținere a peletelor, cu ajutorul proiectării factoriale experimentale. Un flux de particule adecvat face posibilă obținerea unor particule sferice de o anumită dimensiune în granulatorul cu rotor. Rotorul, amplasat la baza granulatorului imprimă materiei prime o mișcare în spirală. Soluția de liant și pulberea necesară peletizării se adaugă în mod continuu prin pulverizare sau cu ajutorul unui dispozitiv special. Particulele se usucă cu un flux de aer care trece printr-o fantă plasată între rotor și statorul fixat pe peretele omogenizatorului. Se compară indirect, în cadrul proiectării factoriale experimentale, două aparaturi: un granulator cu rotor și un alt tip de granulator. De asemenea, se studiază efectele a trei parametri de testare: rata de pulverizare a soluției la liant, adăugarea pulberii și viteza de rotație asupra: randamentului, densității, durității, calității formei peletelor și suprafeței acestora. Fiecare aparat se supune unei serii de testări studiindu-se statistic efectele și interacțiunile calculate. Se constată că granulatoarele cu rotor scurtează durata procesului de fabricație și îmbunătățesc metodele convenționale de peletizare.

Von GAJDOS, B., Pharm. Ind., **45**, nr. 7, 1983, p. 722—728.

M. M.

LACURI ȘI VOPSELE

Cercetări cu privire de aderența prin analiza emisiunii de sunete. Calitatea aderenței unei vopsele pe substrat are o influență esențială asupra protecției contra coroziunii. Deși există diferite metode pentru stabilirea aderenței, acestea dau numai o valoare inițială și o valoare pentru o desprindere totală, dar nu dau indicații cu privire la începutul unei dăunări și progresarea pînă la distrugere totală a aderenței. Autorii consideră că analiza cu ajutorul emisiunii de sunete este o metodă adecvată pentru prezicerea desfășurării desprinderii și pentru obținerea unor indicații asupra mecanismului aderării. Multe materiale, sub încărcare mecanică, emit sunete, și anume în domeniul ultrasunetelor (frecvențe de circa 100 kHz pînă la 2 MHz). Prin analiza unor asemenea unde sonore (energie, număr, frecvență etc.) se obțin date care permit indicații asupra calității aderenței unor vopsele. Tipul semnalelor sonore depinde de liant, condițiile din etuvă, prepararea substratului și încărcarea climatică prealabilă.

MOSLÉ, H. G. și HANSMANN, H., Farbe Lack, **89**, nr. 10. oct. 1983, p. 772—780.

E. B.

Depuneri de săruri pe acoperirile anticorosive de pe părțile inferioare ale podurilor. 5. Valoarea *p*H-ului și conductibilitatea electrică ale depunerilor. Depunerile de săruri, în stare uscată, pe suprafața unei acoperiri anticorosive nu au influență negativă asupra acțiunii anticorosive a depunerii. Cu creșterea umidității și, mai ales, a acțiunii unor soluții apoase, acțiunea anticorosivă poate fi perturbată prin umflare și procese electro-osmotice. Acțiunea corodantă a unei soluții este determinată de compoziția ei chimică și de valoarea *p*H-ului. Ținînd seamă de acțiunea defavorabilă a depunerilor de săruri în urma hidrolizei acide în prezență de umiditate și apă condensată (formarea unei soluții apoase), au fost stabilite valorile *p*H pentru soluțiile apoase ale unor săruri depuse. Ca alt criteriu s-a stabilit conductibilitatea electrică a soluțiilor. Există o legătură între valorile obținute la măsurători și compoziția depunerilor (tipul și conținutul componentelor principale).

GROSS, H., Farbe Lack, **89**, nr. 10. oct. 1983, p. 780—783.

E. B.

PETROL. PETROCHIMIE

Procedeul Leuna pentru hidrocracarea distilatelor în vid. 2. Fracţiunile de hidrocracare ca materii prime de piroliză. Motorinele de vid au fost folosite pînă în prezent numai în rare cazuri pentru obţinerea de olefine. Pentru ca asemenea fracţiuni să fie transformate în materii prime acceptabile pentru piroliză nu este suficientă o hidrogenare catalitică care menţine structura C aromatică, ci este necesară o hidrocracare care, cel puţin parţial, să modifice structura. Autorii au prezentat rezultatele obţinute la piroliza diferitelor fracţiuni de hidrocracare obţinute în condiţii variate de hidrocracare. Au fost folosiţi trei catalizatori avînd activităţi de hidrogenare şi de hidrocracare descrescînde. Pentru stabilirea influenţei diferiţilor parametri ai hidrocrăcării asupra pirolizabilităţii reziduurilor de distilare obţinute ($\geqslant$350° C) au fost variate: presiunea în sistem (8—23 MPA), încărcarea catalizatorului (0,5—4 v/v.h), gradul de conversie (20—60%). Produsele de piroliză (etilenă şi păcură) rezultate în condiţii standard cît şi tendinţa fracţiunilor reziduale de a forma cocs primar şi cocs secundar, stabilite prin încercări separate, în condiţiile unei pirolize la temperatură medie, sînt în concordanţă cu caracteristicile de calitate cunoscute. Se conclude că instalaţiile pentru obţinerea de olefine inferioare prin piroliza unor reziduuri de distilare $\geqslant$350° C de la hidrocracarea de motorine de vid în sisteme de răcire şi condensare pot fi proiectate similar instalaţiilor de piroliză pentru motorine rezultate prin distilare la presiune atmosferică.

GRÜNSCHEL, H., ZIMMERMANN, G., LANZSCH, J., WALLACH, D., NOWAK, S., ONDERKA, E. şi SCHLEMMER, L., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 8, aug. 1983, p. 407—410.

E. B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Probleme de reziduuri la instalaţiile de înnobilare a cărbunilor. În legătură cu lucrările ample de cercetare şi dezvoltare, precum şi cu studiile de proiectare şi de economicitate a proceselor din chimia cărbunelui, în ultimul timp au dobîndit un interes mărit şi problemele de tehnică a protecţiei mediului ambiant. În toamna anului 1980 a fost întreprins, din însărcinarea Oficiului R.F.G. pentru protecţia mediului înconjurător, un studiu privind reziduurile lichide şi solide ale înnobilării cărbunelui, inclusiv problemele apelor reziduale, care a fost încheiat şi publicat recent. Articolul de faţă trece în revistă cercetările de pînă acum efectuate în acest domeniu, după care dă o scurtă caracterizare tehnică a principalelor procese de prelucrare a cărbunilor, sub aspectul reziduurilor rezultate, aceste procese fiind: piroliza, hidrogenarea şi gazeificarea cărbunilor. Se discută apoi cerinţele minime ale epurării apelor reziduale, substanţele organice dăunătoare rezultate din înnobilarea cărbunilor şi reziduurile solide.

SCHULZE, J., SUTTER, H. şi WEISER, M., Chem. Ind , 105, (XXXV), nr. 8, aug. 1983, p. 448—454.

A.W.

Circuitul azotului şi mediul ambiant. Activităţile umane au pricinuit în ultimele decenii o accelerare considerabilă a circuitului azotului şi astfel o creştere a concentraţiei substanţelor vătămătoare cu conţinut de azot în atmosferă şi hidrosferă. Chimia atmosferică a azotului se bazează înainte de toate pe oxizii de azot, care sînt consideraţi răspunzători pentru degradarea păturii de ozon din stratosferă şi pentru „smog-"ul fotochimic. În apele de suprafaţă şi în apele reziduale, nitrificarea biologică a compuşilor de azot cu valenţe inferioare determină o sărăcire drastică în oxigen a fazei lichide. Pentru separarea compuşilor de azot dăunători din medii gazoase şi lichide vin în consideraţie reacţii chimice, procedee de separare termice şi procese biochimice. Alegerea procedeului de eliminare indicat în cazul respectiv este determinată în mare măsură de concentraţia azotului şi de obiectivul ecologic al procesului. În scopul îndepărtării unor concentraţii mici pînă la medii de compuşi de azot dizolvaţi din apele de suprafaţă şi de proces sînt de aşteptat perfecţionări ale tehnologiilor de nitrificare şi denitrificare.

KÜMMEL, R., Z. Chem., 23, nr. 8, aug. 1983, p. 287—293.

A. W.

DIVERSE

Reducerea costurilor prin întreţinere planificată ţinînd seamă de disponibilitatea necesară a instalaţiei. Pe lîngă siguranţa unei instalaţii, pe prim plan se găseşte şi aspectul costurilor de întreţinere. La instalaţii cu funcţionare continuă, asemenea costuri sînt aproape constante pentru domenii vaste de grade de utilizare, pe cînd la instalaţii cu funcţionare discontinuă, ele sînt aproximativ proporţionale cu gradul de utilizare a instalaţiei. Planificarea întreţinerii acţionează în două direcţii: conduce la ridicarea disponibilităţii instalaţiei şi deci la o mărire a gradului de funcţionare; foloseşte la ridicarea eficienţei întregii organizări de întreţinere (personal, instalaţii). Deoarece între disponibilitate, utilizarea instalaţiei, siguranţa instalaţiei şi întreţinere există o strînsă legătură, intensitatea şi gradul de planificare a întreţinerii trebuie să fie în concordanţă cu condiţiile existente, respectiv cu disponibilitatea diferită. În general, o întreţinere planificată trebuie aplicată atunci cînd se cere o mare siguranţă pentru instalaţie. Deoarece o mare parte din costurile de întreţinere sînt costuri de personal, planificarea şi dirijarea lucrărilor trebuie să conducă în primul rînd la mărirea eficienţei personalului de întreţinere. Sînt date trei exemple de acţiuni organizatorice şi tehnice care scad costurile: centralizarea, planificarea îngrijirii unei instalaţii şi scurtarea duratei de trecere prin ateliere.

KRÜGER, H. — G , Chem. — Ing. — Tech., 55, nr. 8, aug. 1983, p. 625—629.

E. B.

Ecuaţii fundamentale în permeaţia gazelor prin membrane. Există serioase controverse cu privire la teoria transportului gazului prin membrane polimerice. În esenţă, mecanismele care descriu transportul gazului implică solubilizarea şi difuziunea. Ecuaţia procesului de transport reprezintă o combinaţie între legile lui Fick asupra difuziunii şi legea lui Henry privind solubilitatea gazelor în membrane polimerice. Această ecuaţie demonstrează că performanţele membranelor variază continuu de-a lungul suprafeţei şi cantitatea de produs separat variază cu permeabilitatea membranei, presiunea diferenţială parţială şi grosimea membranei. Autorii tabelează proprietăţile a doi polimeri ce constituie materialul de bază al membranelor disponibile comercial (acetat de celuloză şi polisulfone). Sînt prezentate de asemenea elemente de proiectare pentru separatoare şi performanţele lor.

MACLEAN, D. L. şi. a., Hydroc. Process., 62, nr. 8, aug. 1983. p.47—51.

T. S

Index alfabetic pe autori

A

Ababi, V., *4*, p. 314
Abrudean, M., *4*, p. 321; *10*, p. 883
Anastasiu, S., *7*, p. 596
Andrei, C., *8*, p. 681
Andrei, G., *1*, p. 13
Angelescu, E., *6*, p. 495
Anghel, D., *12*, p. 1106
Anghelache, I., *8*, p. 740
Antohi, D., *6*, p. 495
Antonescu, L. *11*, p. 1025
Apostolescu, M., *6*, p. 500
Ardelean, I., *2*, p. 121
Axente, D., *4*, p. 321; *10*, p. 883
Azzouz, A., *9*, p. 784

B

Bacaloglu, R., *1*, p. 6
Badea, L., *10*, p. 905
Badea, T., *6*, p. 535
Bader, B., *11*, p. 981
Balaci, R., *4*, p. 325
Balasanian, I., *2*, p. 135; *4*, p. 325
Bădău, E., *9*, p. 795
Bălan, V., *5*, p. 441
Băloiu, M.L., *3*, p. 253
Bănică, G.F., *6*, p. 556
Băniceru, M., *5*, p. 415
Bărbulescu, E., *7*, p. 583, *8*, p. 799; *12*, p. 1069
Bărbulescu, N., 7. p. 583 *8*, p. 799; *12*, p. 1069
Bâldea, A., *3*, p. 224; *4*, p. 321; *10*, p. 883
Becheresçu, D., *11*, p. 989
Beizadea, G., *4*, p. 350
Bejan, L., *1*, p. 36; *10*, p. 887
Belcu, M., *2*, p. 131; *5*, p. 428
Beştiuc, I., *2*, p. 138; *4*, p. 347
Bidian, V., *10*, p. 883
Bivolaru, I., *8*, p. 740
Bîlbă, N., *8*, p. 705
Bîrsănescu, A., *7*, p. 642
Blăjan, R., *3*, p. 264
Bold, N., *6*, p. 544
Bordeianu, A., *11*, p. 1010
Bordeianu, R., *5*, p. 389
Bornaz, C., *7*, p. 583 *8*, p. 799; *11*, p. 987
Bozeşanu, M., *12*, p. 1132
Bozga, G., *6*, p. 517
Brânzoi, V., *1*, p. 48; *2*, p. 148; *5*, p. 450; *6*, p. 535; *7*, p. 635; *8*, p. 740; *9*, p. 841
Bucur, I., *1*, p. 36; *10*, p. 887
Budeanu, C., *9*, p. 791
Budrugeac, S., *3*, p. 256
Burghelea, V., *8*, p. 702
Burzo, E., *7*, p. 617
Buruiană, T., *4*, p. 387

C

Calistru, C., *1*, p. 40; *2*, p. 135; *4*, p. 325; *5*, p. 423; *6*, p. 504; *7*, p. 625; *10*, p. 894
Caraculacu, A., *2*, p. 138; *4*, p. 347
Caraman, C., *3*, p. 228
Caranfil, G., *1*
Catilina, R., *6*, p. 544
Călin, C., *11*, p. 995
Cătineanu, I., *12*, p. 1111
Cârloganu, C., *1*, p. 1
Ceauşescu, D., *12*, p. 1134
Ceauşescu, E., *5*, p. 389;
Cecal, A., *5*, p. 394; *9*, p. 802; *10*, p. 916,
Cernega, M., *11*, p. 981
Chicinaş, I., *5*, p. 441
Chipară, M., *7*, p. 617
Chiraleu, F., *12*, p. 1130
Chiriac, I.C., *1*, p. 67. *12*, p. 1131
Ciobanu, A., *7*, p. 588; *11*, p. 1035
Ciobanu, C., *9*, p. 802
Ciobanova, P., *6*, p. 524
Ciopec, M., *1*, p. 24; *4*, p. 299
Cirebea, P., *1*, p. 40
Ciuhandu, G., *2*, p. 167
Ciureanu, M., *5*, p. 408
Cojocaru, M., *7*, p. 642
Comănescu, E., *8*, p. 732
Constantinescu, M., *2*, p. 126; *3*, p. 211
Constantinescu, T., *3*, p. 256; *6*, p. 548; *8*, p. 749
Contineanu, M., *7*, p. 610
Cordoş, E., *12*, p. 1111
Corduneanu, D., *11*, p. 1010; *12*, p. 1089
Corduneanu, I., *3*, p. 221
Cornea, F., *7*, p. 588
Coroian, L., *10*, p. 908
Costov, I., *3*, p. 253
Cozar, O., *2*, p. 121
Creţu, S., *1*, p. 63; *11*, p. 995
Crişan, D., *1*, p. 36; *10*, p. 887
Cuciureanu, R., *6*, p. 554; *7*, p. 653; *10*, p. 935
Culea, M., *10*, p. 912
Culic, V.C., *5*, p. 403
Curcăneanu, Şt., *12*, p. 1116
Curtifan, A., *8*, p. 712
Cuza, O., *8*, p. 799; *12*, p. 1069

D

Damian, G., *2*, p. 108; *3*, p. 197
Danciu, E., *7*, p. 603
Daradics, L., *8*, p. 702
Deli, M., *6*, p. 511
Demetrescu, S., *5*, p. 441
Dioşi, P., *2*, p. 167
Doboş, C., *8*, p. 732
Dobrescu, V., *8*, p. 681; *9*, p. 777
Dobrovicescu, A., *4*, p. 357; *6*, p. 539
Dodon, V., *1*, p. 52
Dominte, L., *7*, p. 622; *11*, p. 973
Domneşteanu, R., *6*, p. 524
Doniga, E., *7*, p. 642
Dorneanu, V., *6*, p. 554; *7*, p. 653; *10*, p. 935
Dranga, D., *8*, p. 705
Drăguşin, E., *11*, p. 981
Duca, A., *4*, p. 342; *7*, p. 642; *9*, p. 810
Dulămiţă, N., *7*, p. 613
Dumitru, I., *11*, p. 1004
Dumitru, L., *9*, p. 848
Dumitru, N., *1*, p. 63
Dumitriu, E., *9*, p. 784
Dumitrescu, S., *8*, p. 724
Duschka, R.E., *12*, p. 1125

E

Eliu-Ceauşescu, M., **12**, p. 1134
Eliu-Ceauşescu, V., **12**, p. 1134

F

Făgărăşan, E., *12*, p. 1133
Făgărăşan, M., *12*, p. 1133
Fathi, M., *4*, p. 325
Filipescu, L., *8*, p. 708; *11*, p. 1000
Florea, I., *2*, p. 116; *4*, p. 306
Florea, S., *5*, p. 415
Florescu, M., *2*, p. 101
Floru, L., *5*, p. 398

G

Gânju, D., *1*, p. 62; *4*, p. 314
Georgescu, C.F., *12*, p. 1130
Georgescu, G.E., *12*, p. 1130
Georgescu, E., *12*, p. 1116
Georgescu, I. E, *12*, p. 1130
Georgescu, L., *2*, p. 167
Georgescu, M., *6*, p. 517
Georgescu, N., *1*, p. 36; *10*, p. 887
Gheorghiu, C., *9*, p. 815
Ghiţău, M., *4*, p. 299
Giurgiu, D., *3*, p. 232
Gocan, S., *10*, p. 908
Goidea, D., *10*, p. 929
Golumbioschi, F., *11*, p. 1030;, *12*, p. 1120
Grămăticu, M., *6*, p. 500
Grigoriu, I., *2*, p. 135
Guran, C., *9*, p. 815
Gutt, G., *6*, p. 500
Gutt, S., *6*, p. 500

H

Hagiu, C., *6*, p. 504
Hamciuc, V., *3*, p. 232
Hatnean, L., *10*, p. 916
Havlik, I., *1*, p. 6
Hegedus, Z., *12*, p. 1084
Herghelegiu, D., *4*, p. 293
Herşcovici, J., *6*, p. 495; *10*, p. 912
Hodişan, T., *2*, p. 144
Hopîrtean, E., *4*, p. 353

I

Iatan, I.R., *7*, p. 646
Idriceanu, S., *2*, p. 138; *4*, p. 347
Ifrim, L., *1*, p. 40; *7*, p. 625; *10*, p. 894
Ilonca, G., *2*, p. 121
Ioana, P., *8*, p. 681
Ion, A.L., *2*, p. 116;, *4*, p. 306
Ionescu, E., *8*, p. 705; *11*, p. 995
Ionescu, Ec., *11*, p. 995
Ionescu, D., *5*, p. 398
Ionescu, D.T., *2*, p. 126; *3*, p. 211
Ionescu, G., *4*, p. 342; *9*, p. 810
Ionescu, I.N., *1*, p. 18; *12*, p. 1132
Ionescu, M., *12*, p. 1064
Iorga, T., *9*, p. 791
Iosif, I., *12*, p. 1132
Iosof, V., *2*, p. 141
Iovu, M., *7*, p. 591; *9*, p. 795
Isopescu, A., *5*, p. 428; 6, p. 517
Ivan, F., *5*, p. 403
Ivana, E., *1*, p. 36; *10*, p. 887
Ivancenco, S., *8*, p. 694
Ivanovna Bogdanova, T., *1*, p. 52
Ivănuş, G., *2*, p. 108; *3*, p. 197
Ivâşcan, S., *6*, p. 500

J

Jeleriu, S., *3*, p. 264
Jianu, D., *5*, p. 415
Jinescu, V.V., *6*, p. 491

K

Kalmuţchi, G., *5*, p. 446; *9*, p. 829
Kormos, F., *4*, p. 353

L

Lazăr, M. *3*, p. 228
Leahu, V., *3*, p. 216
Leca, A., *7*, p. 630
Leca, M., *7*, p. 630
Leibovici, B., *3*, p. 228
Leonte, C., *1*, p. 40; *5*, p. 423; *7*, p. 625; *10*, p. 894
Liteanu, C., *8*, p. 746; *10*, p. 920
Liteanu, V., *10*, p. 908
Livadaru, E., *3*, p. 216
Liu Ching Tao, *8*, p. 718; *12*, p. 1093
Li Youn Sheng, *7*, p. 646
Löwy, D., *12*, p. 1106
Luca, C., *8*, p. 705
Luca, M., *1*, p. 52
Lungu, M., *2*, p. 158
Lupu, A., *2*, p. 116; *4*, p. 306

M

Macarovici, D., *12*, p. 1084
Macsiniuc, E., *1*, p. 65
Marchidan, S., *5*, p. 438
Maria, G., *8*, p. 718; *12*, p. 1093
Martiniuc, R., *9*, p. 815
Maşala, F., *11*, p. 981
Matache, S., *10*, p. 899; *11*, p. 995; p. 1010; *12*, p. 1089

Mateescu, G.A., *5*, p. 418; *8*, p. 732
Matei, F., *4*, p. 342; *9*, p. 810
Maurer, E., *3*, p. 205; *8*, p. 702
Mănțescu, M., *7*, p. 596
Mărgineanu, F., *3*, p. 264
Meghea, A., *11*, p. 1000
Memet, H.B., *1*, p. 65
Mercea, V., *4*, p. 321
Mercea, P., *9*, p. 806
Meroiu, E., *10*, p. 912
Mihail, R., *6*, p. 517; *8*, p. 718; *12*, p. 1093
Mihăilă, E., *3*, p. 253
Mihăilă, G., *8*, p. 705
Mihăilă, V., *10*, p. 873
Mihaiu, S.M., *3*, p. 216
Mitrea, D., *11*, p. 981
Mocioi, M., *8*, p. 708; *11*, p. 1000
Moga-Gheorghe, S., *7*. 583; *8*, p. 799; *11*, p. 987; *12*, p. 1069
Moldoveanu, I., *1*, p. 36; *10*, p. 887
Moraru, A., *12*, p. 1111
Moraru, E., *2*, p. 144
Muja, I., *10*, p. 929
Munteanu, M., *1*, p. 1
Mureşan, L., *2*, p. 170
Musca, G., *4*, p. 293
Muzaffar, Iqbal, *7*, p. 591

N

Naum, N., *1*, p. 62
Naumovici Sehter, J., *1*, p. 52
Neacşu, V., *2*, p. 141
Neagoe, S., *11*, p. 1025
Neda, I., *10*, p. 880
Nedelcu, M., *9*, p. 848
Nemeş, M., *11*, p. 1030; *12*, p. 1120
Neniu, C., *2*, p. 167
Niac, G., *3*, p. 224
Nicola, M., *6*, p. 535
Nicolae, A., *7*, p. 588;, *11*, p. 1035
Nicolae, I., *2*, p. 169
Nicu, V., *9*, p. 820
Niculescu, A., *12*, p. 1116
Niculescu-Mizil, E., *3*, p. 240

O

Oniciu, L., *2*, p. 170
Oniscu, C., *3*, p. 236
Onu, P., *1* p. 62; *4*, p. 314
Oprea, S., *9*, p. 784
Oprescu, S., *7*, p. 599

P

Palibroda, N., *3*, p. 256; *10*, p. 912
Palmaru, M., *9*, p. 802
Pamfil, V., *5*, p. 432; *6*, p. 511; *8*, p. 728; *9*, p. 824; *11*, p. 1022; *12*, p. 1110
Pamfil, V., jr., *6*, p. 5.1
Panaitescu, G., *8*, p. 724; *11*, p. 1004
Pandele, L., *2*, p. 168
Panovici, I., *8*, p. 746
Pavel, A., *3*, p. 245; *5*, p. 454; *10*, p. 923
Paven, H., *9*, p. 777
Pavlovici Zarudnii P. . *1*, p. 52
Părăuşanu, V., *8*, p. 694; *10*, p. 873; *12*, p. 1075
Păsărin, S., *12*, p. 1116
Păunescu, L., *5*, p. 460
Pântea, O., *1*, p. 24; *4*, p. 299; *11* p. 1025
Peculea, M., *4*, p. 330
Perişanu, Ş., *11*, p. 987
Petrescu, S., *5*, p. 423
Petrilă, C., *11*, p. 1018
Petrovanu, M., *3*, p. 228
Pincovschi, E., *2*, p. 131; *5*, p. 428
Pîrîu, R., *5*, p. 415
Pîrlog, C., *8*, p. 702
Pîrvu, M., *4*, p. 325
Pîrvulescu, V., *4*, p. 311
Polverejanu, D., *12*, p. 1084
Ponoran, I., *10*, p. 873; *11*, p. 995; *12*, p. 1075
Pop, D., *12*, p. 1111
Pop, E., *4*, p. 293
Pop, F., *9*, p. 829
Pop, G., *2*, p. 108; *3*, p. 197; *4*, p. 293; *6*, p. 544
Popa, C., *9*, p. 848
Popa, D.G., *10*, p. 929
Popa, E., *6*, p. 548
Popa, V.M., *6*, p. 530; *7*, p. 635; *9*, p. 841
Popescu, D., *1*., p. 18; *10*, p. 929
Popescu, D.I., *2*, p. 126; *3*, p. 211
Popescu, G., *12*, p. 1106
Popescu, I., *3*, p. 232
Popescu, R., *1*, p. 52; *5*, p. 446; *9*, p. 829; *10*, p. 920
Popescu, V., *2*, p. 138; *4*, p. 347
Popescu, V., *4*, p. 353
Popovici, I., *6*, p. 554; *7*, p. 653; *10*, p. 935
Prejmereanu, I., *5*, p. 403
Puricel, E., *3*, p. 256

R

Radcenco, V., *4*, p. 357; *6*, p. 539
Rădoi, I., *11*, p. 1030; *12*, p. 1120
Răileanu, M., *2*, p. 113
Răşanu, N., *1*, p. 65
Regneală, G., *8*, p. 712
Roman, E., *4*, p. 350; *6*, p. 530
Rusan, M., *9*, p. 791
Russu, R., *10*, p. 929

S

Sas, I., L., *12*, p. 1125
Savici, L., *12*, p. 1111
Săndulescu, D., *1*, p. 24; *7*, p. 599
Săndulescu, I., *4*, p. 311; *6*, p. 495; *7*, p. 588; *11*, p. 1035
Sârbu, P., *11*, p. 995
Sârbu, C., *2*, p. 144
Sîrghie, E., *3*, p. 250
Sârghie, I., *3*, p. 250
Schitea, S., *4*, p. 330
Sebe, I., *5*, p. 398
Semenescu, G., *9*, p. 832
Siminiceanu, I., *11*, p. 1018
Somoghi, V., *4*, p. 336
Spiratos, N., *11*, p. 973
Stancu, R., *5*, p. 389
Stănculescu, E., *11*, p. 1035
Stănescu, L., *7*, p. 617
Sterio, M., *8*, p. 708
Sternberg, S., *1*, p. 48; *2*, p. 148; *5*, p. 450; *6*, p. 535; *8*, p. 732
Stoica, R., *8*, p. 702; *9*, p. 848
Stoicescu, C., *9*, p. 850
Străjescu, M., *3*, p. 264
Săurăşanu, V., *11*, p. 1004
Surpăţeanu, G., *2*, p. 126; *3*, p. 211
Székely, G., *3*, p. 205
Szép, A., *1*, p. 40; *7*, p. 625; *10*, p. 894

Ş

Şunel, V., *5*, p. 394
Ştefănescu, A., *7*, p. 596
Ştefănescu, E., *6*, p. 554; *7*, p. 653

T

Talabă, M., *6*, p. 504
Tanczos, A., *4*, p. 363
Tawfik Hassan Rakha, *6*, p. 556
Tăvală, F., *11*, p. 989
Teleaşe, L., *6*, p. 495
Teodoru, A., *2*, p. 169
Teodorescu, C., *5*, p. 389
Teodorescu, Ş., *1*, p. 57; *9*, p. 845
Teodorescu, V., *7*, p. 617
Tolan, D., *9*, p. 829
Tomi, P., *4*, p. 293
Totir, N., *2*, p. 153; *5*, p. 438
Trîmbiţaşu, E., *11*, p. 1025
Truţă, A., *3*, p. 216
Tudose, Z.R., *2*, p. 158; *3*, p. 221; 9, p. 820
Turtureanu, M., *8*, p. 712

Ţ

Ţepeş, G., *11*, p. 995

U

Ungureanu, S., *3*, p. 236

V

Vartires, I., *5* p. 438
Văleanu, R., *1*, p. 36
Vâlceanu, N., *10*, p. 880
Vâlceanu, R., *10*, p. 880
Vicol, M., *3*, p. 264
Vincze, M., *8*, p. 702
Vlădescu, C., *5*, p. 398
Vodnar, I., *1*, p. 33
Voicu, I., *1*, p. 57; *2*, p. 162
Voiculescu, N., *7*, p. 622; *11*, p. 973
Voloşnic, M., *3*, p. 264

W

Wohl, A., *3*, p. 216

X

Xu Yandong, *4*, p. 311

Z

Zaharia, A., *2*, p. 126
Zaharescu, M., *3*, p. 216
Zălaru, F., *9*, p. 815
Zăvoianu, D., *7*, 583 *8*, p. 799; *11*, p. 987; *12*, p. 1069
Zbucea, M., *12*, p. 1111
Zorlinţan, E., *2*, p. 131

Index alfabetic pe subiecte

A

Abatere-standard calculată prin procedee nomografice *12*, 1134
Absorbţia bioxidului de carbon în monoetanolamină *1*, 33
Acetat de β-feniletil, obţinerea sa, brevet R.S.R. *1*, 61
Acetat de octil, metode de sinteză *11*, 1035
Acetat de vinil din metanol *1*, 1
Acid acetic din metanol *1*, 1
Acid cianhidric în produse de piroliză *4*, 347
Acid fenilacetic, esterificarea sa *3*, 236
Acid fosfono-acetic, preparare *2*, 167
Acid fosforic, amonizarea sa *6*, 504
Acid izocianic, derivaţi de ~ ca inhibitor de oxidare *8*, 94
Acid picric ca agent de dozare a 1,4-benzodiazepinelor *6*, 554; *7*, 653
Acid salicilic, hidrazida de ~ ca intermediar pentru produse antilevurice *9*, 791
Acizi dicarboxilici, intermediari în sinteza de auxiliari textili *11*, 995
Acizi β-piridilacrilici ca intermediari în sinteza vinilpiridinelor *9*, 850
Acumulator acid cu plumb, formarea plăcilor *8*, 732
Aditivi pentru reducerea pierderilor de presiune la curgeri turbulente *7*, 630
Adsorbţia pe tuf vulcanic ca metodă pentru îmbogăţirea aerului în oxigen *10*, 883
Aer îmbogăţit în oxigen prin adsorbţia pe tuf vulcanic *10*, 883
Aflatoxine, separarea lor prin sisteme de eluenţi *10*, 908
Agenţi activi de suprafaţă pe bază de amine alifatice *2*, 116
Agenţi activi de suprafaţă pe bază de formaldehidă *10*, 873; *12*, 1075
Agenţi activi de suprafaţă din uleiuri vegetale, brevet R.S.R. *1*, 61
Agitatoare mecanice, măsurarea consumului de energie *2*, 158
Alamă, coroziunea sa *6*, 530
Albitori optici de tip triazinic *5*, 403
Alchilarea fenolului cu metanol *10*, 912
Alchilaminele în sinteza de auxiliari textili *11*, 995
Alcooli butilici, hidrogenul rezultat la fabricarea lor *5*, 415
Alcoolul etilic ca agent de esterificare a acidului acetic *3*, 236
Alcoxi, grupe. ~, determinare *7*, 642
Aldehida *n*-octilică din alcool octilic *7*, 580
Aldehidele ca produse intermediare pentru sinteze *1*, 67
Alumosilicaţi cristalini, catalizatori pentru sinteza olefinelor *4*, 293
Aluminiu în componenţa catalizatorilor de hidrogenare *4*, 311
Aluminiu, coroziunea sa sub acţiunea metanolului *8*, 740

Aluminiu, derivaţi organici cu ~ *3*, 232
Amide de diarilaluminiu, reactivitatea lor *3*, 232
Amine alifatice, fabricarea în flux continuu, brevet R.S.R. *1*, 56
Amine alifatice, metodă de preparare *2*, 116
Aminici, antioxidanţi ~ pentru protecţia poliolefinelor *8*, 681
Amoniac, catalizator pentru sinteza sa *2*, 168
Amoniac, reactor pentru sinteza sa *11*, 1018
Amoniac, reacţia sa cu clorura de fosfonitril trimeră *2*, 126
Amoniac, reducerea consumurilor energetice în fabricarea sa *8*, 772
Amoniu, ioni de ~, determinare spectrofotometrică *3*, 253
Amonizarea acidului fosforic *6*, 504
AMOSIL (silice coloidală atomizată) în determinări cromatografice *12*, 1116
Amperometrie, vezi: Determinări amperometrice
Analiză dispersională în studiul reacţiei de esterificare *9*, 848
Analiza modelelor cinetice *12*, 1093
Analiza de sensitivitate a reactoarelor *8*, 718
Analiza statistică a luciului acoperirilor de nichel *6*, 500
Analiza termică diferenţială în cercetarea recristalizării $CaCO_3$ *8*, 708
Analize chimice, cromatografice, gravimetrice, potenţiometrice, spectrale etc., vezi: Determinări
Anhidrida maleică ca aduct la răşina C_5 (produs de oligomerizare a monomerilor olefinici şi dienici) *8*, 746
Anhidrida tetrahidroftalică, preparare *4*, 299
Anilina, îndepărtarea sa din ape reziduale *6*, 535
Anticorozivă, protecţie ~, vezi: Coroziune
Anticorozive, pelicule ~ din compoziţii petroliere *1*, 52
Antioxidanţi, inhibitori ai oxidării poliolefinelor *8*, 681
Antioxidanţi triazinici pentru protecţia polimerilor *8*, 694
Aparatură, vezi: Instalaţii
Ape reziduale, epurare electrochimică *2*, 153
Ape reziduale de la galvanizare, controlul epurării *4*, 353
Ape reziduale, îndepărtarea anilinei din acestea *6*, 535
Ape reziduale, oxidarea electrochimică a ionului CN^- *4*, 342
Ape reziduale în rafinării, mediu coroziv pentru oţeluri *5*, 450
Aromatice, hidrocarburi ~, disproporţionarea lor catalitică *9*, 784
Aromatici, derivaţi ~ din metanol *1*, 1
Arsen, microdeterminări prin voltametrie de stripping anodic *5*, 438
Atmosferă, determinarea impurităţilor clorurate *9*, 829
Auxiliari textili pe bază de acizi dicarboxilici şi alchilamine *11*, 995
Azoici, pigmenţi ~, sinteze *5*, 398
Azot, oxid de ~, reducere cu lignit *3*, 224
Azotiperitele, ca citostatice *5*, 394

B

Benziliden-O-nitrofenilacetonitrilul ca produs intermediar *11*, 987
1,4-Benzodiazepine, determinări cantitative *6*, 554; *7*, 653; *10*, 935
Bicarbonat de sodiu, mecanismul cristalizării sale *11*, 1000
Biochimice — biotehnologice, resurse ~ *2*, 101
Bismut, microdeterminări prin voltametrie de stripping anodic *5*, 438
Bitumuri, analiză spectrofotometrică I. R. *6*, 544
Bioxid de carbon, absorbţia sa în monoetanolamină *1*, 33
Butan, piroliză termică *6*, 517
Butilic, alcool ~, hidrogenul rezultat la fabricarea sa *5*, 415

C

Calorimetrie, vezi: Determinări calorimetrice
Capacitatea calorică determinată piezotermometric *1*, 24
Caprolactamă, valorificarea soluţiilor reziduale *5*, 423
Carbon radioactiv în studiul condensării formaldehidei *10*, 873
Carbonat de calciu, recristalizarea formelor sale cristalografice *8*, 708
Carbonilici, compuşi ~ obţinuţi prin izomerizarea propenoxidului *7*, 603
Carburanţi sintetici pe bază de metanol *10*, 929
Catalizator de *n*-butil-litiu, determinări de concentraţii *5*, 389
Catalizator de vanadiu pentru oxidarea SO_2 *4*, 325
Catalizatori crom/silice pentru polimerizarea etilenei *1*, 13
Catalizatori pentru dehidrogenarea alcoolului octilic *7*, 588
Catalizatori pentru hidrogenarea stirenului *4*, 311
Catalizatori de nichel în conversia metanului *1*, 36
Catalizatori de nichel, reducerea lor *10*, 887
Catalizatori pentru sinteza amoniacului *2*, 169
Catalitică, purificare ~ a amestecului pentru laser TEA *4*, 322
Catalitice eterogene, procese ~ în reactoare adiabatice *2*, 131; *5*, 428
Cataliză eterogenă pe ftalocianine *1*, 18
Cărbune, depunerea sa pe catalizatori de nichel la conversia metanului *1*, 36
Cărbune, valorificarea rezervelor *2*, 101
Celulă de electroliză pentru prepararea clorului *2*, 169
Celule de electroliză, vezi şi: Electrolitică, fabricare ~
Cercetarea ştiinţifică în România *1*, VII, IX; *6*, 484, 485; *12*, 1064
Ceruri esterice, sinteză *9*, 848
Chelaţi metalici ca inhibitori ai termooxidării poliolefinelor *8*, 681
Cian, ionul ~, reacţia sa cu ozonul *9*, 810
Ciclohexanol, preparare din ciclohexenă *8*, 705
Citostatice, sinteze *5*, 394
Clor, fabricare electrolitică *2*, 169
2-Clor-metil-propanol, obţinere, Brevet R.S.R. *9*, 814
Clorură de alil, impurificarea atmosferei la obţinerea sa *9*, 829
Clorură de amoniu, ca produs secundar la fabricarea sodei calcinate *7*, 625
Clorură de fosfonitril trimeră în reacţie cu amoniac *2*, 126
Clorură de fosfonitril trimeră în reacţie cu etilenimină *2*, 211
Cloruraţi, derivaţi ~, determinări în atmosferă *9*, 829
Cloruri metalice ca agenţi corozivi *9*, 832
Cocsare, camere de ~, avarii *3*, 245; *5*, 454; *10*, 923
Cocsarea la piroloza butanului *6*, 517
Cocserii, analiza gudronului brut *3*, 256
Colorant galben de cadă, obţinerea sa, Brevet R.S.R. *8*, 744
Coloranţi reactivi *s*-triazinici *1*, 6
Combustibil din metanol *1*, 1
Complecşi de fier, cobalt şi zinc, determinări de structură *10*, 916
Complecşi moleculari cu acceptori σ *5*, 408
Compresor cu piston, studii termodinamice *4*, 357
Conductometrie, vezi: Determinare conductometrică
Consumuri energetice în instalaţii tehnologice *8*, 712
Conversia catalitică a metanolului *4*, 293
Conversia cromatului de sodiu în bicromat de sodiu *10*, 1084
Coroziunea alamei *6*, 530
Coroziunea aliajelor de plumb în acid sulfuric *11*, 1030; *12*, 1120
Coroziunea componenţilor metalici din automobile sub acţiunea metanolului *8*, 740
Coroziunea cuplului cupru—bronz cu aluminiu *4*, 350
Coroziunea fierului Armco în soluţie de metanol + acid clorhidric *2*, 148
Coroziunea galvanică a cuplului cupru—bronz cu aluminiu în sol. *4*, 350
Coroziunea metalelor, combatere cu compoziţii petroliere peliculare *1*, 52
Coroziunea metalelor pasivabile în mediu clorurat *9*, 832
Coroziunea nichelului în soluţii de metanol şi acid clorhidric *9*, 841
Coroziunea oţelurilor în ape reziduale *5*, 450
Coroziunea oţelurilor inoxidabile austenitice în soluţii acide *7*, 635
Coulometrie, vezi: Determinare coulometrică
Cromat de sodiu, conversia sa în bicromat *12*, 1084
Cromatografică, separare ~a clorurilor de trialchil—acetat de alchil—amoniu *2*, 141
Cromatografică, separare ~ a zaharurilor *2*, 141
Cromatografice analize şi determinări, vezi: Determinări cromatografice
Cromatografice, faze staţionare ~, efectul adăugării complexanţilor *5*, 446
Criolit, preparare din produse secundare, brevet R.S.R. *4*, 235
Crioscopie, vezi: Determinări crioscopice
Crom-silice, catalizatori de polimerizare *1*, 13
Cromul în complecşi cu melamina *9*, 814
Crotonaldehida, alcool butilic din ~ *5*, 415
Cupru, coroziunea sa sub acţiunea metanolului *8*, 740
Cupru, polarizarea sa în soluţii de alcool metilic şi acid clorhidric *1*, 48
Curgerea fluidelor prin conducte, pierderi de presiune *9*, 824

D

Degradarea poliolefinelor *8*, 681
Degresarea echipamentelor electrice, brevet R.S.R. *7*, 629
Dehidrogenarea catalitică a alcoolului octilic *7*, 588
Derivaţi metaloorganici coordinaţi *7*, 622
Derivaţi organo-litici, analize *5*, 389
Detergenţi, condiţionarea la rece *3*, 205
Determinarea amperometrică a zirconiului *6*, 556
Determinarea calorimetrică a produselor de piroliză a răşinilor de filtrare *4*, 347
Determinarea capacităţii de protecţie anticorozivă *1*, 52
Determinarea conductometrică a grupelor alcoxi *7*, 642
Determinarea consumului de energie al agitatoarelor mecanice *2*, 158
Determinarea coulometrică a coroziunii aliajelor de plumb *12*, 1120
Determinarea coroziunii aliajelor de plumb pe baza gradului de pasivitate *11*, 1030
Determinarea cromatografică a anhidridei maleice în răşina C_5 (produs de oligomerizare a monomerilor olefinici şi dienici) *8*, 746
Determinarea cromatografică a compoziţiei gudronului brut *3*, 256
Determinarea cromatografică a impurităţilor clorurate în atmosferă *9*, 829
Determinarea cromatografică a impurităţilor în furosemid *8*, 749
Determinarea cromatoografică a impurităţilor în OLTITOX *12*, 1116
Determinarea eficienţei inhibitorilor de coroziune *2*, 148
Determinarea gravimetrică a 1,4-benzodiazepinelor *10*, 935
Determinarea indicelui de termolabilitate *10*, 899; *11*, 1010; *12*, 1089
Determinarea piezotermometrică a capacităţii calorice *1*, 24
Determinarea potenţiometrică a grupelor alcoxi *7*, 642
Determinarea potenţiometrică a tensidelor ionice *12*, 1106
Determinarea spectrală a activităţii antilevurice *9*, 791
Determinarea spectrală a concentraţiei compuşilor organolitici *5*, 389
Determinarea spectrală a diariltiometileterilor *9*, 795
Determinarea spectrofotometrică a derivaţilor diaminici *2*, 138
Determinarea spectrofotometrică a ionilor de potasiu şi amoniu *3*, 253
Determinarea spectrofotometrică a nichelului în motorină *11*, 1025
Determinarea spectrofotometrică a paladiului *3*, 250
Determinarea spectrometrică a 7-hidroxi-trifluorperazinei *12*, 1133
Determinarea spectrometrică a toriului *5*, 449
Determinarea structurii complecşilor de Fe, Cu şi Zn cu trasori radioactivi *10*, 916
Determinarea structurii compuşilor azotiferitici *5*, 394
Determinarea structurii pigmenţilor azoici *5*, 398
Determinarea structurii stării fundamentale în complecşi moleculari cu acceptori σ *5*, 408
Determinarea susceptibilităţii magnetice a unor sisteme vitroase *2*, 121
Determinarea termolabilităţii substanţelor *10*, 899
Determinarea prin voltametrie de stripping anodic a elementelor din grupa V *5*, 438
Determinări calorimetrice în studiul sintezelor dien *4*, 299
Determinări CNDO/SW/2 pentru studiul reacţiei dintre clorura de fosfonitril trimeră şi amoniac *2*, 126
Determinări cromatografice în alchilarea fenolului *10*, 912
Determinări cromatografice în cercetarea condensării formaldehidei *10*, 873; *12*, 1075
Determinări cromatografice în cercetarea N-polioxietilenalchilamidelor *8*, 702
Determinări cromatografice în cercetarea unor reacţii de hidrogenare *4*, 311
Determinări cromatografice în controlul propranololului *6*, 548
Determinări cromatografice, perfecţionarea metodei *10*, 920
Determinări prin difractometria cu raze X asupra produselor titanifere *3*, 216
Determinări gravimetrice în cercetarea complecşilor de crom cu melamină *9*, 815
Determinări magnetice în cercetarea liganzilor coordinaţi *7*, 622
Determinări prin microscopie electronică asupra soluţiilor solide *7*, 617
Determinări polarografice neconvenţionale *2*, 170
Determinări potenţiometrice în studiul coroziunii metalelor pasivabile *9*, 832
Determinări potenţiometrice în studiul coroziunii nichelului *9*, 841
Determinări potenţiometrice în studiul coroziunii oţelului *5*, 450
Determinări reologice ale compozitelor polimerice *9*, 777
Determinări RPE asupra unor sisteme în stare vitroasă *2*, 121
Determinări prin rezonanţă magnetică asupra soluţiilor solide *7*, 617
Determinări tensometrice asupra poliesterilor armaţi cu fibre de sticlă *12*, 1125
Determinări spectrale în cercetarea complecşilor de crom, cu melamină *9*, 819
Determinări spectrale în cercetarea liganzilor coordinaţi *7*, 622
Determinări spectrale în cercetarea recristalizării $CaCO_3$ *8*, 708
Determinări spectrale în sintezele derivaţilor pentadecanici *7*, 583
Determinări spectrale în studiul condensării eterilor cloruraţi cu derivaţi imidici *7*, 591

Determinări spectrofotometrice în cercetarea 1,4-benzodiazepinelor *6*, 554; *7*, 653
Determinări spectrofotometrice în cercetarea bitumurilor *6*, 544
Determinări spectrometrice în alchilarea fenolului *10*, 912
Determinări spectrometrice în cercetarea asocierii prin legături de hidrogen *10*, 880
Determinări prin spectrometrie de absorbție atomică asupra silicaților *2*, 141
Determinări spectroscopice asupra copolimerului acrilamidă–anhidridă maleică–stiren *2*, 124
Determinări spectroscopice asupra N-polioxietilenalchilamidelor *8*, 702
Determinări spectroscopice prin reflexie difuză în radioliza seleniților *7*, 610
Determinări termodinamice în studiul reacției de codimerizare etenă–propenă *6*, 495
Determinări termogravimetrice în studiul metodelor cromatografice *5*, 446
Determinări prin voltametrie ciclică asupra apelor reziduale *2*, 153
4,4'-Diaminodibenzil, determinare cantitativă *2*, 138
4,4'-Diaminostilben *2*, 138
Diariltiometileteri, sinteze și proprietăți *9*, 795
1,4-Diazepine, determinarea lor spectrofotometrică *6*, 554; *7*, 653
Diaroilhidrazine, ca intermediari în sinteza 1,3,4-oxadiazolilor *12*, 1131
1,4-Diazepine, determinarea lor spectrofotometrică *6*, 554; *7*, 653
γ-Dietilpropilendienă, sinteze *1*, 63
Difuziunea amoniacului în sulfat de cupru *9*, 820
Difuziunea H_2 și D_2 în policlorură de vinil *9*, 806
Dimetilglioxima coordonată cu ioni metalici în combinații zinc–organice *7*, 622
Distilarea amestecurilor multicomponente *5*, 432; *12*, 1100
Distilarea izotopică cu pompă de căldură *4*, 330
Dolomită, descompunere termică, *10*, 894
Dozări, vezi: Determinări

E

Electrochimică, depoluare ~ a apelor reziduale *2*, 153
Electrochimică, formare ~ a plăcilor acumulatorului de plumb *8*, 732
Electrochimică, oxidare ~ a ionului CN^- *4*, 343
Electrod pentru celule cu diafragmă, Brevet R.S.R. *6*, 503
Electrod cu membrană lichidă dodecilsulfat selectiv *12*, 1106
Electrolitică, celulă ~ cu diafragmă. Brevet R.S.R. *6*, 510
Electrolitică, nichelare ~ în celula Hull, *6*, 500
Electroliză, celulă de ~ pentru prepararea clorului *2*, 169
Electrozi pentru determinări polarografice *2*, 170
Electrozi galvanici pentru controlul apelor reziduale *4*, 353
Electrozi pozitivi pentru baterii $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ *5*, 418
Energetică chimică și biochimică *2*, 101
Energie, consum de ~ la agitatoare mecanice *2*, 158
Epurarea apelor reziduale, vezi: Ape reziduale
Esterice, ceruri ~ sinteze *9*, 848
Esterificarea acidului feniacetic cu alcool etilic *3*, 236
Etenă-propenă, codimerizare catalitică *6*, 495
Eter-bistioeteri, sinteze și proprietăți *9*, 795
Eteri cloruranți, produsele de condensare cu săruri imidice *7*, 591
Etilenă, catalizatori pentru polimerizarea sa *1*, 13
Etilenglicol din metanol *1*, 1
Etilenimină, reacția sa cu clorură de fosfonitril trimer *3*, 211

F

Fenazinici, compuși ~ cu derivați anorganici *5*, 460
Fenol, alchilarea sa cu metanolul *10*, 912
Fenolici, antioxidanți ~ pentru protecția poliolefinelor *8*, 681
Fenotiazinici, derivați ~, sinteze *2*, 113
Fier Armco, procese de coroziune *2*, 148
Fier, compuși de ~, extracția din produse titanifere *3*, 216
Fier, oxizi de ~, în sinteza amoniacului *2*, 168
Fier, oxizi de ~, în oxidarea piritelor *2*, 135
Fierul în complecși cu Ca și Zn *10*, 910
Fluidizare, instalații de ~ pentru condiționarea detergenților *3*, 205
Fluidizarea în procesul de oxidare a piritelor *2*, 135
Folii de polietilentereftalat, difuzia vaporilor de apă din acesta *3*, 221
Formaldehida ca intermediar pentru agenți activi de suprafață *10*, 873; *12*, 1075
Fosfinamide de diarilaluminiu, reactivitatea lor *3*, 232
Fosfonitril, clorură trimeră de ~, reacția sa cu etilenimina *3*, 211
Fosfor, compuși cu ~ ca inhibitori ai termooxidării poliolefinelor *8*, 681
Fotochimia în realizarea de substanțe energetic active *2*, 101
Ftalocianine, reacții catalitice eterogene *1*, 18
Fungicide, germicide, insecticide etc., vezi: Pesticide
Furosemid, vezi: Medicamente

G

Galvanice, depuneri ~ de crom din complecși cu melamina *9*, 819
Galvanizări, controlul apelor reziduale *4*, 353
Gleditschia Triacanthos, cercetarea conținutului de macro- și microelemente *3*, 228
Gudron brut, determinarea compoziției sale *3*, 256

H

n-Heptan, piroliza sa *2*, 108; *3*, 197; *12*, 1132
Hidrazida acidului salicilic în prepararea antilevuricelor *9*, 791
Hidrocarburi aromatice, prelucrare prin disproporționare catalitică *9*, 784
Hidrocarburi din cărbune *2*, 101
Hidrocarburi din metanol *1*, 65
Hidrocarburi, separarea lor prin membrane de polimeri *7*, 599
Hidrocracare, optimizarea procesului *8*, 724
Hidrogen rezidual de la fabricarea alcoolului butilic *5*, 415
Hidrogen, surse de ~ *2*, 101
Hidrogenarea nitrililor alifatici *4*, 306
Hidrogenarea nitrobenzenului, modele cinetice *12*, 1093
2-Hidroxifosforinaminici, derivați ~, asocierea prin legături de hidrogen *10*, 880
7-Hidroxitrifluorperazina, determinare spectrometrică *12*, 1133

I

Imide, săruri de ~, produsele condensării lor cu eteri cloruranți *7*, 591
Indice de termolabilitate, metode de determinare *10*, 899; *11*, 1010; *12*, 1089
Indolici, derivați ~, structură și sinteză *8*, 799
Industria chimică în România *1*, X; *8*, 676; *9*, 776, I; *12*, 1065
Informatica în industria chimică *3*, 240
Inhibitori de coroziune din produse petroliere *1*, 52
Inhibitori organici de coroziune pentru protecția fierului Armco *2*, 148
Inhibitori organici de coroziune pentru protecția nichelului *5*, 456; *7*, 635
Inhibitori organici de coroziune pentru protecția oțelului *5*, 456; *7*, 635
Instalații pentru amestecarea lichidelor *2*, 158
Instalații de amoniac, reducerea consumurilor energetice *8*, 712
Instalații de amonizare a acidului fosforic *6*, 504
Instalații, analiza de sensitivitate a reactoarelor *8*, 718
Instalații de cocsare, avarii *3*, 245; *5*, 454; *10*, 923
Instalații de condensatoare, coroziunea țevilor lor *6*, 530
Instalații de distilare a amestecurilor multicomponente, optimizarea lor *12*, 1100
Instalații de fluidizare pentru condiționarea detergenților *3*, 205
Instalații, calculul solicitărilor în îmbinări cu flanșe *1*, 57
Instalații de distilare izotopică *4*, 330
Instalații de înaltă presiune, închizător cu inel biconic pentru ~ *2*, 162
Instalații, modelarea procesului de obținere a sodei calcinate *1*, 40
Instalații, optimizarea construcției recipienților *7*, 646
Instalații, optimizarea reactoarelor adiabatice *2*, 131; *5*, 428
Instalații, răcitoare de aer pentru produse petrochimice *4*, 336
Instalații, studii termodinamice asupra compresorului cu piston *4*, 357
Instalații, vezi și: Reactoare
Iod, complecși moleculari de ~, formați cu acceptori σ *5*, 408
Izotopi, vezi: Trasori radioactivi

Î

Închizător cu inel biconic la instalații de înaltă presiune *2*, 162
Îngrășământ pe bază de uree, preparare. Brevet R.S.R. *7*, 654
Îngrășământ complex organo-mineral. Brevet R.S.R. *5*, 430
Îngrășăminte pe bază de sulfat de potasiu *5*, 423

K

Kiselgurul în separarea cromatografică a zaharurilor *2*, 144

L

Laser TEA, amestec gazos pentru ~ *4*, 321
Legături de hidrogen în asocierea derivatului 2-hidroxi-fosforinanic *10*, 880
Liganzi coordinați, reacții *7*, 622
Lignitul ca agent reducător al oxidului de azot *3*, 224
Litiu, oxid de ~ în soluții solide *7*, 617
Litiu, derivați organici cu ~, analize *5*, 389
Lubrifianți multifuncționali, aditivi pentru ~, Brevet R.S.R. *5*, 397
Lubrifianți pentru presiuni ridicate. Brevet R.S.R. *9*, 790

M

Magnetice, determinări ~ vezi: Determinări magnetice
Manganul în componența catalizatorilor de hidrogenare *4*, 311
Medicamente citostatice pe bază de derivați azotiperitici *5*, 394
Medicamente, controlul propranololului *6*, 548
Medicamente, determinarea impurităților în furosemid *8*, 749
Medicamente, dozarea 1,4-benzodiazepinelor *6*, 554; *7*, 653; *10*, 935
Melamina în combinații complexe *9*, 819
Membrane din policlorură de vinil, difuziunea H_2 și D_2 prin acestea *9*, 806
Membrane de polimeri pentru separarea hidrocarburilor *7*, 599
Metacrilat de metil din metanol *1*, 1
Metan, conversia cu catalizatori de nichel *1*, 36
Metanolul, acțiunea sa corozivă *8*, 740
Metanolul, ca agent de alchilare a fenolului *10*, 912
Metanolul, ca intermediar pentru sinteze organice *1*, 65; *10*, 929
Metanolul, conversia sa catalitică *4*, 293
Metilenesterii mono- și dietanolaminei cu acizi grași, sinteză *12*, 1075
Microelementele în organismele vii *2*, 228
Microscopie electronică, vezi: Determinări prin microscopie electronică
Model analitic al reactorului pentru piroloza butanului *6*, 517
Model cinetic pentru studiul hidrogenării nitrobenzenului *12*, 1093
Model matematic pentru amonizarea acidului fosforic *6*, 504
Model matematic pentru analiza sistemelor tehnologice *10*, 905
Model matematic pentru corelații Gilliland *11*, 1022
Model matematic pentru corelații Lockhart-Martinelli *8*, 728
Modelarea fabricării sodei calcinate *1*, 40
Modelarea matematică a datelor experimentale *6*, 511
Modelarea reactoarelor chimice *6*, 524
Modelarea transferului de masă în sisteme solid–fluid *9*, 820
Modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse *11*, 1004
Molibden, trioxid de ~ în soluții solide *7*, 617
Monoetanolamină, ca absorbent pentru bioxid de carbon *1*, 33
Mordenit dealuminizat, prepararea *4*, 314
Mordenit sintetic, analiză *1*, 62
Mordeniți sintetici, catalizatori pentru conversia metanolului *4*, 293
Motorină, dozarea nichelului în ~ *11*, 1025

N

Napoton, vezi: Medicamente pe bază de 1,4-benzodiazepine
Nichel, catalizatori de ~, reducerea lor *10*, 887
Nichel, dozarea în motorină *11*, 1025
Nichel, pigmenți pe bază de ~ *11*, 989
Nichelarea electrolitică cu celulă Hull *6*, 500
Nichelul în catalizatori pentru conversia metanului *1*, 36
Nitrili alifatici, hidrogenarea lor *4*, 306
Nitrili aromatici din aldehide *1*, 67

Nitrili, proprietăţi şi preparare *11*, 987
Nitrobenzen, procese de hidrogenare *8*, 718; *12*, 1093
Nomografice, procedee ~ pentru calculul abaterii standard *12*, 1134

O

Octanici, componenţi ~ pe bază de metanol *10*, 929
Olefine din metanol *1*, 1
Olefine, sinteze catalitice *4*, 293
OLTITOX (N-metilcarbamat de 1-naftil), control cromatografic *12*, 1116
Optimizarea construcţiei recipientelor *7*, 646
Optimizarea distilării amestecurilor multicomponente *5*, 432
Optimizarea reactoarelor adiabatice *2*, 131; *5*, 428
Optimizarea reactoarelor de hidrocracare *8*, 724
Optimizarea sistemelor de eluenţi pentru separarea aflatoxinelor *10*, 908
Oţeluri, coroziunea în ape reziduale *5*, 450
1,3,4-Oxadiazoli pe bază de diaroilhidrazine *12*, 1131
Oxid de azot, reducere cu lignit *3*, 224
Oxidarea electrochimică a ionului CN^- *4*, 342
Oxidarea piritelor cu oxizi de fier *2*, 135
Oxime coordinate *11*, 973
Ozon, obţinere în aparate de ozonizare *9*, 810

P

Paladiu în componenţa catalizatorilor de hidrogenare *4*, 311
Paladiu, determinarea sa spectrofotometrică *3*, 250
Pelicule anticorosive din compoziţii petroliere *1*, 52
Pentene izomere ca produse de codimerizare a etenei-propenei *6*, 495
Pentodecanici, derivaţi ~, sinteze *7*, 583
Pesticide cu acţiune antilevurică pe bază de acid salicilic *9*, 791
Pesticide cu acţiune insecticidă pe bază de diariltiometileteri *9*, 795
Petrochimice, instalaţii ~, răcitoare de aer pentru acestea *4*, 336
Piezotermometria ca procedeu de determinare a capacităţii calorice *1*, 24
Pigmenţi azoici, sinteze *5*, 398
Pigmenţi în sistemul $NiO_3-TiO_2-MO_3$ *11*, 989
Pirite, oxidarea în strat fluidizat *2*, 135
Piroliza butanului *6*, 517
Piroliza *n*-heptanului *2*, 108; *3*, 197; *12*, 1132
Piroliza răşinilor de filtrare *4*, 347
Pirolo [1,2-c] pirimidinici, derivaţi ~, preparare *12*, 1130
Plumb, aliaje de ~, coroziunea în acid sulfuric *11*, 1030; *12*, 1120
Plumb, coroziunea sub acţiunea metanului *8*, 740
Polarizarea cuprului în soluţii de alcool metilic şi acid clorhidric *1*, 48
Polarografie, vezi: Determinări polarografice
Polarografie neconvenţională în stare nestaţionară *2*, 170
Policlorură de vinil pentru membrane *9*, 806
Poliesteri armaţi cu fibre de sticlă, determinări tensometrice *12*, 1125
Polietilenă, catalizator pentru sinteza sa *1*, 13
Polietilentereftalat, difuziunea vaporilor de apă în ~ *3*, 211
Polimerice, compozite ~, cercetări reologice *9*, 777
N-Polioxietilenalchilamide, sinteze şi cercetări de structură *8*, 702
POLSTIF (poliesteri armaţi cu fibre de sticlă) în construcţii de rezervoare *12*, 1125
Pompă de căldură pentru distilare izotopică *4*, 330
Potasiu, ioni de ~, determinare spectrofotometrică *3*, 253
Potenţiometrie, vezi: Determinări potenţiometrice
Propenoxidul, izomerizarea sa la compuşi carbonilici *7*, 603
Propranolol, control calitativ *6*, 548
Protecţie anticorozivă, vezi: Coroziune
Proteine din metanol *1*, 1

R

Radioactivi, trasori ~, vezi: Trasori radioactivi
Radioliza seleniţilor policristalini *7*, 610
Rafinării, coroziunea otelurilor în apele lor reziduale *5*, 450
Răşini C_5 (produse de oligomerizare a monomerilor olefinici şi dienici) *8*, 746
Reactor de hidrocracare, optimizarea sa *8*, 724
Reactor de hidrogenare a nitrobenzenului, model de simulare *12*, 1093
Reactor de piroliză a butanului *6*, 517
Reactor pentru sinteza amoniacului *11*, 1018
Reactoare adiabatice, optimizarea lor *2*, 131; *5*, 428
Reactoare, algoritm pentru modelarea lor *6*, 524
Reactoare, analiza de senzitivitate *8*, 718
Recipiente cu cilindri de presiune *9*, 845
Recipiente, optimizarea constructivă *7*, 646
Reformarea catalitică ca procedeu de fabricare a amoniacului *8*, 712
Reineckatul de amoniu, preparare, Brevet R.S.R. *1*, 47
Reluctanţa ca proprietate a materiei *6*, 491
Reologia compozitelor polimerice *9*, 777
Rezervoare din POLSTIF, determinarea tensiometrică a deformaţiilor *12*, 1125
Rezonanţă magnetică, vezi: Determinări prin rezonanţă magnetică
România, realizări în cercetare şi industrie, vezi: Cercetarea ştiinţifică în România, Industria chimică în România
Rutil sintetic *3*, 216

S

Safranina O, compuşii săi cu derivaţi organici *5*, 460
Săpunuri de toaletă supragresate *7*, 596
Seleniţi policristalini, radioliza lor *7*, 610
Seleniu, obţinere din nămoluri selenioase, Brevet R.S.R. *8*, 739
Silicaţi de mangan, determinări spectrometrice de absorbţie atomică *2*, 141
Silice coloidală atomizată AMOSIL, în determinări cromatografice *12*, 1116
Sodă calcinată, procese tehnologice *1*, 40; *7*, 625
Soluţii solide pe bază de pentoxid de vanadiu *7*, 617
Spectrofotometru modular schemă constructivă *12*, 1111
Spectrometrie, vezi: Determinări spectrometrice
1,1'-Spiro-bis-indanici, derivaţi ~ *12*, 1069
Stabilizarea poliolefinelor *8*, 681
Statistică, analiză ~ vezi: Analiză statistică
Stearilamină, preparare *4*, 306
Stibiu, microdeterminări prin voltametrie de stripping anodic *5*, 438
Sticle din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2\ B_2O_3 \cdot K_2O]$ *1*, 121
Stiren, hidrogenare catalitică *4*, 311
Stiren din metanol *1*, 1
Sulf, bioxid de ~, catalizator pentru oxidarea sa *4*, 325
Sulf, compuşi cu ~ ca inhibitori ai termooxidării poliolefinelor *8*, 681
Sulfat de potasiu din soluţii reziduale de sulfat de amoniu *5*, 423
Sulfonici, derivaţi ~, sinteze şi proprietăţi *9*, 795
Superficial active, substanţe ~, vezi: Agenţi activi de suprafaţă
Surse neconvenţionale de energie *1*, 1; *2*, 101

Ş

Şampoane cu tenside ionice *12*, 1106

T

Tehnologice, sisteme ~, modele pentru analiza lor *10*, 905
Tenside ionice în produse cosmetice *12*, 1106
Tensometrie, vezi: Determinări tensometrice
Termocinetică, vezi: Determinări termocinetice
Termolabilitatea substanţelor *10*, 899; *11*, 1010; *12*, 1089
Termodinamice, determinări ~, vezi: Determinări termodinamice
Termogravimetrie, vezi: Determinări termogravimetrice
1,2,3,4-Tetrahidro-5-H-pirido-[4,3-b]-indolici, derivaţi ~ *8*, 799
Tioeterici, derivaţi ~ *9*, 795
Titan, pigmenţi pe bază de ~ *11*, 989
Titanifere, produse ~, constituenţii lor mineralogici *3*, 216
Toluenul, disproporţionarea sa catalitică *9*, 784
Toriu, dozare prin spectrometrie de raze X *5*, 441
Transfer de masă ca reacţie necatalitică *9*, 820
Tranchilizante, vezi: Medicamente pe bază de 1,4-benzodiazepine
Trasori radioactivi în determinarea structurii complecşilor de Fe, Ca şi Zn *10*, 916
Trasori radioactivi în studiul condensării formaldehidei *10*, 916
s-Triazinici, coloranţi ~, sinteze *1*, 6
Triazinici, derivaţi ~ ca albitori optici *5*, 403
s-Triazinici, derivaţi ~, studii prin metode fizice *11*, 981

U

Ureea, îngrăşământ pe bază de ~, obţinere, brevet R.S.R. *7*, 654

V

Vanadiu, catalizator de ~, pentru oxidarea bioxidului de sulf *4*, 323
Vanadiu, microdeterminări prin voltametrie de stripping anodic *5*, 438
Vanadiu, pentoxid de ~ în soluţii solide *7*, 617
Vinilpiridine, preparări *9*, 850
Voltametrie de stripping anodic, vezi: Determinare prin voltametrie de stripping anodic

Z

Zaharuri, separare cromatografică *2*, 144
Zeoliţi sintetici pe bază de mordenit *1*, 62
Zinc, coroziunea sa sub acţiunea metanului *8*, 740
Zincul în derivaţi organici ai dimetilglioximei coordinată cu ioni metalici *7*, 622
Zirconiu, determinare amperometrică *6*, 556

Rubrici permanente

Brevete *1*, 47, 56, 61; *2*, 140, 143; *4*, 335, 361; *5*, 397, 431; *6*, 503, 510, 523; *7*, 629, 654; *8*, 743, 749; *9*, 790, 814; *12*, 1068
Cronică *2*, 100; *3*, 196, 231; *4*, 313, 371; *5*, 388; *7*, 590, 598; *10*, 938; *12*, 1124
Documentare *1*, 74; *2*, 182; *3*, 278; *4*, 375; *5*, 471; *6*, 566; *7*, 663; *8*, 766; *9*, 858; *10*, 947; *11*, 1048; *12*, 1144
Din ţări socialiste *3*, 276; *4*, 373; *7*, 602; *11*, 1047; *12*, 1145
Noutăţi pe meridiane *1*, 68; *2*, 174; *3*, 269; *4*, 365; *5*, 463; *6*, 557; *7*, 656; *8*, 757; *9*, 851; *10*, 947; *11*, 1038; *12*, 1136
Recenzii *1*, 17, 23; *2*, 115, 125, 137, 152, 173; *3*, 215, 220, 223, 235, 255, 263; *4*, 292, 298, 305, 310, 324, 329, 349, 362, 364, 374; *5*, 402, 422, 427, 449, 459, 462; *6*, 499, 538; *7*, 609, 624, 645, 655; *8*, 680, 717, 723, 727; *9*, 794, 801, 823, 828, 840; *10*, 886, 898, 907, 913, 938; *11*, 980, 994, 999, 1003, 1009, 1021, 1029, 1034; *12*, 1083, 1099 1105, 1110, 1115, 1129.

Cărți recenzate

AD BAX. Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids, *2* p. 152.
AMERIK, B.I., KRENȚEL, A.B. Himiia jidkih kristallov i mezomorfnîh polimernîh sistem, *2*, p. 173
* * * Analytikum — Methoden der analytischen Chemie und the teoretischen Grundlagen, *12*. p. 1115.
BADEA, FL. Structură chimică și stereochimie, *2*, p. 115.
BADEA, FL. Reactivitate chimică și stereochimie, *3*, p. 235.
BALABAN, T.A., BANCIU, M., POGANY, I. Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, *5*, p. 462.
BATTALOVA, B.S. Fiziko-himiceskie i kataliticeskie svoistva vermikulita *5*, p. 449.
BORMANN, D., NAUMANN, D., Strategien der wissenschaftlichtechnischen Entwicklung. *11*, p. 999.
CEAUȘESCU, D. Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică, *3*, p. 215
CEAUȘESCU, D. Chimie modernă accesibilă tuturor, *11*, p. 1003.
CEPIȘCĂ, D. Cartea operatorului de la instalațiile de recuperare a fracției C_2+, *12*, p. 1081.
* * * Coordination Chemistry of Metalloenzymes. The Role of Metals in Reactions Involving Water, Dioxygen and Related Species, *11*. p. 1021.
DOEFFEL, K., ECKSCHLAGER, K. Optimale Strategien in der Analytik, *3*, p. 255
DURAND, G., MONSAN, P. Les Enzymes. Production et utilization industrielles, *9*, p. 840.
* * * Euroanalysis. IV. Reviews on Analytical Chemistry. *4*, p. 362
ERGOGIN, E. E., MUHITDIHOVA, A.B. Redoxionîii, *8*, p. 717.
FARKAS, L., KALLAY, F., GABOR. M., WAGNER, H.(ed)Flavanoids and Bioflavanoids — 1981, *6*, p. 499
FLORESCU, M. Ingineria — o știința multidimensională, *8*, p. 680
FREUND, M., CSIKOS, R., KESZTHELEI, S., MÓZES, GY. Paraffin Products. Properties, Technologies, Applications, *4*, p. 292
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Ac. Actinium. Supplement. *4*, p. 298
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sc, Y, La-Lu. Rare Earth Elements. Part A 3: Cosmochemistry; Part. C4a: Chlorides, Comparative Data; Part C4b; Data on Individual Chlorides; Part. D2: Coordination Compounds, *4*, p. 310
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. F. Fluorine. Supplement Vol. 3. Compounds with Hydrogen, *4*, p. 324.
* * * Gmelin Handbook der Anorganischen Chemie, F. Perfluorohalogenoorgonoverbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 8. Aliphatische und aromatische Stickstoffverbindungen, *4*, p. 362.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, F. Perfluorohalogenoorganocompounds of Main Group Elements. Part. 9. Aliphatic and Aromatic Nitrogen Compounds, *4*, p. 364.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds. A 5. Monosubstituted Ferrocene Derivatives. A 7. Disubstituted Ferrocene Derivatives, *4*, p. 374.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds. B 6, B 7. Mononuclear Compounds, *4*, p. 374
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds C4, C5. Binuclear Compounds, *4*, p. 374.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Vol. A 4. Behaviour of Uranium Fuels in Nuclear Reactors, Reprocessing of Spent Nuclear Fuels *5*, p. 459.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mn. Manganese. C 7. Compounds of Manganese with Boron and Carbon. C 8. Compounds of Manganese with Silicon, *7*, p. 609.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Vol. A 5. Spectra. Supplement vol. A 7 Analytical Chemistry Determination of the Isotopic Composition.Biological Behaviour. Health Protection and Safety Control, *7*, p. 655.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mn. Manganese. C 9. Compounds of Manganese with Phosphorus, Arsenic, Antimony, *9*, p. 823.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Tc. Technetium Supplement. Vol. I. General Properties. Isotopes. Production. Biology, *9*, p. 828.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mn. Manganese. D 3. Coordination Compounds. 3, *11*, p. 1009.
* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Rh. Rhodium.Supplement Vol. B I. Compounds of Rhodium. *12*, p. 1105.
HAUPTMANN, S.. Einführung in die Organische Chemie *10*, p. 898
HEIDE, K. Dynamische Thermische Analysenmethoden, 4, p. 329.
* * * Industrial Crystallization '81. *10*, p. 886.
* * * Intramolecular Dynamics. The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, *11*, p. 980.
IOVU, M. Chimia organică, *4*, p. 292.
KARDAȘOV, A. D. Konstruktionniie Klei, *1*, p. 22.
KIEFER, W. LONG, A. D. (ed.), Non-Linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications. *7*, p. 624.
* * * Lehrbuch der Technischen Chemie, *3*, Bearbeitete, Auflage, *3*, p. 223.
LECA, M., LECA, A. Aditivarea lichidelor, soluție modernă de economisire a energiei, *8*, p. 727.
LUPU, A., CONSTANTINESCU, M., DRIMUȘ, I. I. Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor, *12*. p. 1129
MAGYAR, B. Guide-lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis, *4*, p. 305.
MILINCIUK, K. V., KLINȘPONT, E. R., PȘEJETKI, I. S., Makroradicalî, *4*, p. 364.
* * * Molecular Spectroscopy. 9-th National Conference on Molecular Spectroscopy. Albena, Bulgaria, 1980, *10*, p. 938.
NEGULESCU, M., ANTONIU, R., RUSU G., CUȘA, E., Protecția calității apei, *9*, p. 794.
NENTWIG, J., KREUDER, M., MORGENSTERN, K.. Chemistry Made Easy. Part I, II. Programmed Course for Self Instruction, *12*, p. 1110.
OGORODNIKOV, Y. I., PONOMAREVA, I. E. Elektrovîscelacivanie Kalkogenidnikih materialov, *12*, p. 1099.
PĂRĂUȘANU, V., Tehnologii chimice, *2*, p. 136.
PETHRIC. A.R., RICHARDS, W.R. (ed.) Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State, *6*, p. 538.
POGANY, I., BĂNULESCU, V., BOZGA, R. Cartea operatorului din industria medicamentelor și a substanțelor chimice pure, *10*, p. 907.
* * * Preprints of the Symposium on Functional Polymers, *2*, p. 125.
PRINZLER, W. H. Summa Destillationis, *5*, p. 422.
PRINZLER, W. H. Pyrobolia — Von griechischem Feuer, Schiesspulver und Salpeter, *5*, p. 427.
* * * Proceedings of the First International Symposium on Cyclodextrins, *9*, p. 801.
RUSANOVSCHI, M., DRAGNEA, A. Analiza chimică textilă, *11*, p. 1034.
SOLODOVNIK, D. V. Mikrokapsulirovanie, *1*, p. 17.
SURPĂȚEANU, G. Bazele teoretice ale reactivității chimice, *8*, p. 723.
THOMAS, H., KLÖPPEL, E., HÜBNER, E. Technische Chemie in Chemieberufen, *4*, p. 263.
TOMILOV, P. A., KIRILIUS, V. I. Katodniie sintezî organiceskih preparatov, *4*, p. 349.
* * * The 2-nd National Congress of Chemistry. Plenary Lectures, *5*, p. 402.
* * * The Energy Decade 1970—1980. *7*, p. 645.
ȚĂRÎNĂ, A., URSEANU, F., VASILESCU, S. D. Cartea operatorului din industria lacurilor și vopselelor, *11*, p. 1029.
* * * World Guide to Fertilizer Equipment, *3*, p. 220.
* * * Quantum Theory of Chemical Reactions. III. Chemisorbtion, Catalysis, Biochemical Reactions. *11*, p. 994.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

Urmare din nr. 12

Indicatori tehnico-economici '80

71. d. Procedeul de reformare cu vapori Foster Wheeler

Acest procedeu permite obţinerea hidrogenului utilizat în procese de hidrogenare, de hidrodesulfurare, de hidrocracare, precum şi în industria petrochimică, folosind ca materii prime gazele de rafinărie, fracţia C 3-C 4 sau benzina.

Hidrogenul obţinut prin acest procedeu poate fi livrat cu o puritate de peste 99% vol. dar, în mod uzual, se livrează la o concentraţie de 95—98% cu un conţinut de sub 10 p.p.m. oxizi de carbon.

Principalele impurităţi ale hidrogenului rezultat prin acest procedeu sînt metanolul şi azotul.

Principalele faze ale acestui procedeu sînt următoarele: desulfurarea, reformarea, conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon, eliminarea bioxidului de carbon şi metanarea.

Desulfurarea hidrocarburilor folosite ca materii prime este necesară pentru prevenirea dezactivării sau otrăvirii catalizatorului. În funcţie de cantitatea de compuşi de sulf existenţi în materia primă şi de compoziţia acestora, metodele de desulfurare folosite pot fi definite, de la adsorbţia acestora pe cărbune activ la temperatura mediului ambiant, la adsorbţia la cald pe oxid de zinc sau chiar la hidrogenarea catalitică urmată de adsorbţia pe oxid de zinc.

Materia primă desulfurată este amestecată cu abur supraîncălzit şi introdusă în reactorul de reformare multitubular umplut cu catalizator. Procesul de reformare decurge la temperaturi variind între 740 şi 850°C. În cazul reformării gazelor naturale se foloseşte un catalizator pe bază de nichel. Pentru reformarea unor hidrocarburi mai grele, ca, de exemplu, benzinele, se utilizează un catalizator special de tipul catalizatorului ICI de reformarea benzinei.

Gazele rezultate de la reformer, conţinînd hidrogen, oxid şi bioxid de carbon şi abur în exces, sînt răcite şi supuse conversiei pentru trecerea oxidului de carbon în amestec cu vaporii de apă, la hidrogen şi bioxid de carbon. Reactorul de conversie este echipat cu două straturi de catalizator între care este amplasat un răcitor. Primul strat catalitic conţine un catalizator activ la temperaturi ridicate, iar al doilea strat, un catalizator activ la temperaturi mai joase, pentru a reduce conţinutul în oxid de carbon la minim.

După conversie, gazele rezultate bogate în bioxid de carbon sînt răcite cu recuperarea căldurii şi apoi supuse purificării.

În funcţie de costul utilităţilor, eliminarea bioxidului de carbon se poate face într-un scruber cu ajutorul monoetanolaminei sau prin procedeul Benfield, cu ajutorul unei soluţii fierbinţi de carbonat. După această separare, oxidul şi bioxidul de carbon rămase în gazele provenite de la reformarea acestora, sînt încălzite şi trecute peste un catalizator pe bază de nichel pentru metanare, respectiv, pentru formarea metanului din oxizi de carbon reziduali cu hidrogen.

Autorii procedeului afirmă că acesta prezintă o mare flexibilitate, atît din punctul de vedere al materiilor prime ce pot fi folosite, cît şi al purităţii hidrogenului rezultat.

Procedeul descris este aplicat pe plan mondial în 38 de instalaţii.

e. Procedeul Petrocarbon de purificare criogenică

Acest procedeu permite purificarea hidrogenului atunci cînd este impurificat cu hidrocarburi, azot, argon şi alte gaze condensabile, obţinîndu-se un hidrogen cu o puritate de 90—99%. Gradul de recuperare a hidrogenului este de 90—96%.

Ca materii prime în acest procedeu de purificare se pot utiliza gazele reziduale din rafinării, din instalaţiile petrochimice, sau cele provenite de la sinteza amoniacului, din acestea hidrogenul recuperîndu-se prin purificare criogenică la costuri mai mici decît cel obţinut prin reformare cu abur a hidrocarburilor.

În cazul în care se foloseşte ca sursă de hidrogen gazul rezidual de rafinărie sau din industria petrochimică (ca de exemplu gazul rezidual de la reformarea catalitică) hidrogenul recuperat are o puritate de 90—95%.

De aceea, instalaţiile criogenice se folosesc în completarea instalaţiilor de hidrogenare existente, în vederea creşterii eficienţei acestora. De asemenea, instalaţiile criogenice pot fi integrate în instalaţiile de hidrodezalchilarea toluenului sau a benzinei rezultate de la piroliză, pentru a reduce consumul de hidrogen proaspăt al acestora.

Instalaţiile de purificare criogenică au început să fie folosite şi ca instalaţii anexe ale instalaţiilor de amoniac ce obţin gazul de sinteză prin reformare cu abur. În această situaţie, gazele purjate de la reactorul de amoniac sînt supuse purificării criogenice recuperînd peste 90% vol. hidrogen, care este reciclat la reactorul de sinteză a amoniacului, situaţie în care creşte producţia de amoniac în condiţiile folosirii aceleiaşi cantităţi de materii prime. Ca urmare a acestui avantaj, instalaţiile de purificare criogenică se integrează, în prezent, în instalaţiile de amoniac existente sau în cele noi, tehnologia de purificare permiţînd, în cazul în care pe aceeaşi platformă există mai multe instalaţii de amoniac, să se construiască o singură instalaţie criogenică care să le deservească pe toate. Din instalaţiile criogenice se poate, de asemenea, separa argonul lichid, care poate fi valorificat, ca atare.

Gazele reziduale supuse separării criogenice a hidrogenului sînt în prealabil purificate de o serie de componenţi cu punct de solidificare ridicat ca amoniacul, bioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat sau apa, precum şi de hidrocarburile aromatice. Această purificare se face, după caz, prin absorbţie, folosind scrubere umede sau prin adsorbţie, folosind coloane umplute cu site moleculare sau cu cărbune activ.

Întreaga instalaţie criogenică este montată într-un spaţiu complet izolat. Procedeul descris este aplicat pe scară industrială şi 30 de instalaţii montate în rafinării, în industria petrochimică şi în cea a amoniacului.

f. Procedeul Union Carbide de purificare criogenică

Acest procedeu permite recuperarea hidrogenului de mare puritate şi a oxidului de carbon din gazul de sinteză. Hidrogenul obţinut are un conţinut de minimum 99,6% vol. şi un conţinut de oxid de carbon de sub 10 p.p.m., iar oxidul de carbon rezultat are o concentraţie de 98,5—99,5% vol.

Gazul de sinteză folosit ca materie primă poate varia din punctul de vedere al raportului hidrogen : oxid de carbon de la 1,1 la 2,5.

Procedeul menţionat cuprinde două faze realizate în tot atîtea instalaţii, şi anume, o instalaţie criogenică şi o instalaţie de adsorbţie cu presiune oscilantă. În instalaţia criogenică se separă din gazul de sinteză oxidul de carbon pur, iar hidrogenul brut rezultat după această separare este purificat în instalaţia de adsorbţie cu presiune oscilantă.

Răcirea gazului de sinteză în instalaţia criogenică permite condensarea metanului şi a oxidului de carbon existente. Vaporii necondensaţi, avînd un conţinut ridicat de hidrogen, sînt încălziţi şi expandaţi cu recuperarea frigoriilor, înainte de a fi trimişi în instalaţia de adsorbţie cu presiune oscilantă, care este echipată cu 4 coloane de adsorbant pentru a asigura o producţie continuă şi constantă de hidrogen.

Valoarea investiţiilor şi consumul de energie diferă în acest procedeu nu numai în funcţie de capacitatea de producţie ci şi în funcţie de raportul dorit între hidrogen şi oxid de carbon.

Astfel, în cazul uzual al unei producţii zilnice de 10 mii Nm^3 oxid de carbon pur la 30 at, 3,8 mii Nm^3 hidrogen de 99,9% la 19 at, 25 mii Nm^3 gaz de sinteză corectat la presiune de 21 at, puterea instalată este de 1300—1800 kW iar valoarea investiţiei este de circa 2,4 ml $.

Procedeul descris este aplicat industrial în 40 instalaţii criogenice şi 100 instalaţii de adsorbţie cu presiune oscilantă, pentru purificarea hidrogenului din gazul de sinteză sau din alte circuite de gaze similare.

g. Procedeul Union Carbide de purificare prin adsorbție

Acest procedeu permite obținerea hidrogenului la orice puritate și constă din eliminarea următoarelor impurități: oxid de carbon, metan, bioxid de carbon, fracție C2—C3, apă, azot, argon, metanol, amoniac, fracția C4-C8 și hidrogen sulfurat.

Acest procedeu de purificare se aplică la următoarele gaze: cele provenite de la reformarea cu abur a hidrocarburilor, la gazele reziduale de la instalațiile de amoniac, la gazele reziduale de la demetanizare, la gazele reziduale de la fabricarea stirenului, a metanolului și de la reformarea catalitică. De asemenea, el se aplică și la purificarea hidrogenului electrolitic.

Gradul de recuperare a hidrogenului din amestecul de gaze supus purificării variază între 60 și 95%, în funcție de compoziția gazelor folosite ca sursă de hidrogen și de condițiile de puritate impuse hidrogenului purificat.

Procedeul permite obținerea unui hidrogen cu o puritate de 99,9999%.

Instalația de adsorbție cu presiune oscilantă este echipată cu patru coloane de adsorbție umplute cu site moleculare, din care una este întotdeauna în faza de adsorbție, în timp ce celelalte trei se găsesc în diferite faze de regenerare. Purificarea hidrogenului prin acest sistem este atît de înaintată, încît dacă se pornește de la un gaz cu 40% impurități se ajunge, în final, la sub 1 p.p.m. impurități.

Întreaga instalație este în întregime automatizată. Instalația este construită în întregime din oțel carbon.

Costul hidrogenului obținut prin această purificare depinde, în principal, de costul hidrogenului brut și de volumul de impurități existent. În cazul uzual, în care hidrogenul are o concentrație de 90% în gazele supuse purificării, variația costului purificării în funcție de capacitatea de prelucrare a instalației este următoarea:

Capacitatea de purificare, m³/zi	Costul purificării, C/m³
2 800	2,2
28 000	1
140 000	0,7

Procedeul descris este utilizat în peste 160 instalații industriale, alte noi unități fiind în curs de construcție.

72. PROCEDEE DE DESHIDRATARE A GAZELOR

a. Procedeul de deshidratare Dow Chemicals cu etilenglicoli.

Acest procedeu se aplică la deshidratarea gazelor naturale, a gazelor provenite din procese de cracare, a azotului, a bioxidului de carbon, a gazelor naturale substituite și a gazelor reziduale, mai ales în situația cînd apare necesitatea unei coborîri substanțiale a punctului de rouă.

Deshidratarea gazelor prin acest procedeu permite utilizarea acestora pînă la temperatura de —38°C cu un conținut de apă de 1—5 p.p.m.

Procedeul constă din trecerea continuă a gazelor printr-o coloană de adsorbție în contracurent cu o soluție foarte concentrată de glicoli. În principiu, se pot folosi amestecuri de etilenglicoli în diverse proporții, dar trietilenglicolul singur este preferat.

După ce acesta absoarbe apa, soluția de etilenglicol este trimisă la o coloană de distilare convențională de unde distilă la presiunea atmosferică la circa 210°C la o concentrație de 98,5—99%. Pentru economisirea energiei și prevenirea degradării glicolului, s-a recurs la o regenerare azeotropă cu ajutorul izooctanului. În aceste condiții glicolul se regenerează la o concentrație de minimum 99,99% după care este reintrodus în circuitul de deshidratare.

Cantitatea de căldură necesară la separare azeotropă se limitează numai la cea folosită pentru vaporizarea izooctanului, ceea ce reprezintă circa 20% din cea necesară în procedeele convenționale care regenerează glicolul prin distilare.

Procedeul de deshidratare descris se aplică tuturor gazelor menționate inițial, într-un interval de temperatură de 9—60°C și într-un interval de presiune între 1 și 150 at. Cantitatea de glicol necesară este de 4—12 l pe kg de apă separată. Procedeul nu evacuează agenți poluanți nici în atmosferă și nici în rețeaua de canalizare.

Procedeul descris este aplicat industrial într-o instalație de deshidratarea gazelor naturale substituite într-o instalație de deshidratare a gazelor naturale și într-o instalație de uscare a bioxidului de carbon.

b. Procedeul Badger cu injectare de glicol

Acest procedeu este folosit la deshidratarea gazelor naturale și la recuperarea hidrocarburilor lichide dintr-un amestec gazos de hidrocarburi, întrucît prezența apei sau a hidrocarburilor cu punct de rouă ridicat poate crea mari dificultăți în transportul gazelor pe conductă cînd temperatura mediului exterior este coborîtă.

Gazul natural la presiune ridicată, supus uscării este scindat în două circuite. Unul din circuite în care se injectează glicol este apoi supus destinderii pentru ca să se răcească. Injecția glicolului are ca scop împiedicarea formării de hidrați ce ar cristaliza în timpul răcirii, înfundînd instalația. Fracția lichidă ce se condensează ca urmare a răcirii gazelor prin detentă este separată cu ajutorul unui separator. După separare, gazele reci sînt trecute printr-un schimbător de căldură în contracurent cu fluxul principal de gaze la presiune ridicată pentru a le răci.

Fracția lichidă separată este destinată, în continuare, pentru separarea hidrocarburilor de glicol, care se recuperează. Apa antrenată cu glicolul se separă prin răcire. Glicolul răcit este reinjectat în circuitul de gaze supus destinderii.

Gazul natural supus deshidratării este introdus în instalație la temperatura de 9—20°C și la presiunea de circa 70 at.

Presiunea de lucru în separator după destindere este de 35—50 at, iar temperatura gazului răcit de — 15 pînă la —25°C.

Presiunea de lucru în separatorul de hidrocarburi este de 3,5—17 at.

Procedeul descris este folosit în numeroase instalații atît pe sol, cît și pe platforme marine.

c. Procedeul de uscare Badger prin adsorbție

Acest procedeu constă din adsorbția hidrocarburilor lichide și a umidității din gazele naturale, cu ajutorul silicagelului și a sitelor moleculare, cu recuperarea hidrocarburilor lichide.

Acest procedeu este foarte indicat pentru transportul gazelor naturale pe distanțe mari, pentru a preveni înfundarea conductelor pe vreme rece și pentru a recupera hidrocarburile lichide.

Instalația de uscare este echipată cu trei coloane de adsorbție din care una funcționează pe adsorbție iar celelalte două pe desorbție.

Fiecare coloană este umplută în partea superioară cu silicagel iar în partea inferioară cu site moleculare.

Înainte de a fi introdus la adsorbție gazul natural este răcit pînă la temperatura de 15—25°C și trecut printr-un separator în care are loc condensarea vaporilor de hidrocarburi cu punct de fierbere mai ridicat. După această separare, gazul este introdus într-una din cele trei coloane de adsorbție pe la partea superioară a acesteia umplută cu silicagel.

Întrucît silicagelul are o mare afinitate pentru vaporii de apă și o afinitate preferențială pentru hidrocarburile grele, el constituie și un protector al sitelor moleculare aflate în partea inferioară a coloanei, în care are loc adsorbția hidrocarburilor inferioare și a restului de vapori de apă neadsorbiți.

Regenerarea coloanelor de adsorbție se realizează prin trecerea de gaze calde prin coloană. Cînd procesul de adsorbție este terminat, gazele folosite la regenerare sînt răcite cu condensarea apei și a hidrocarburilor grele, ce se separă. După separarea acestora, gazele răcite sînt reciclate în coloanele de adsorbție.

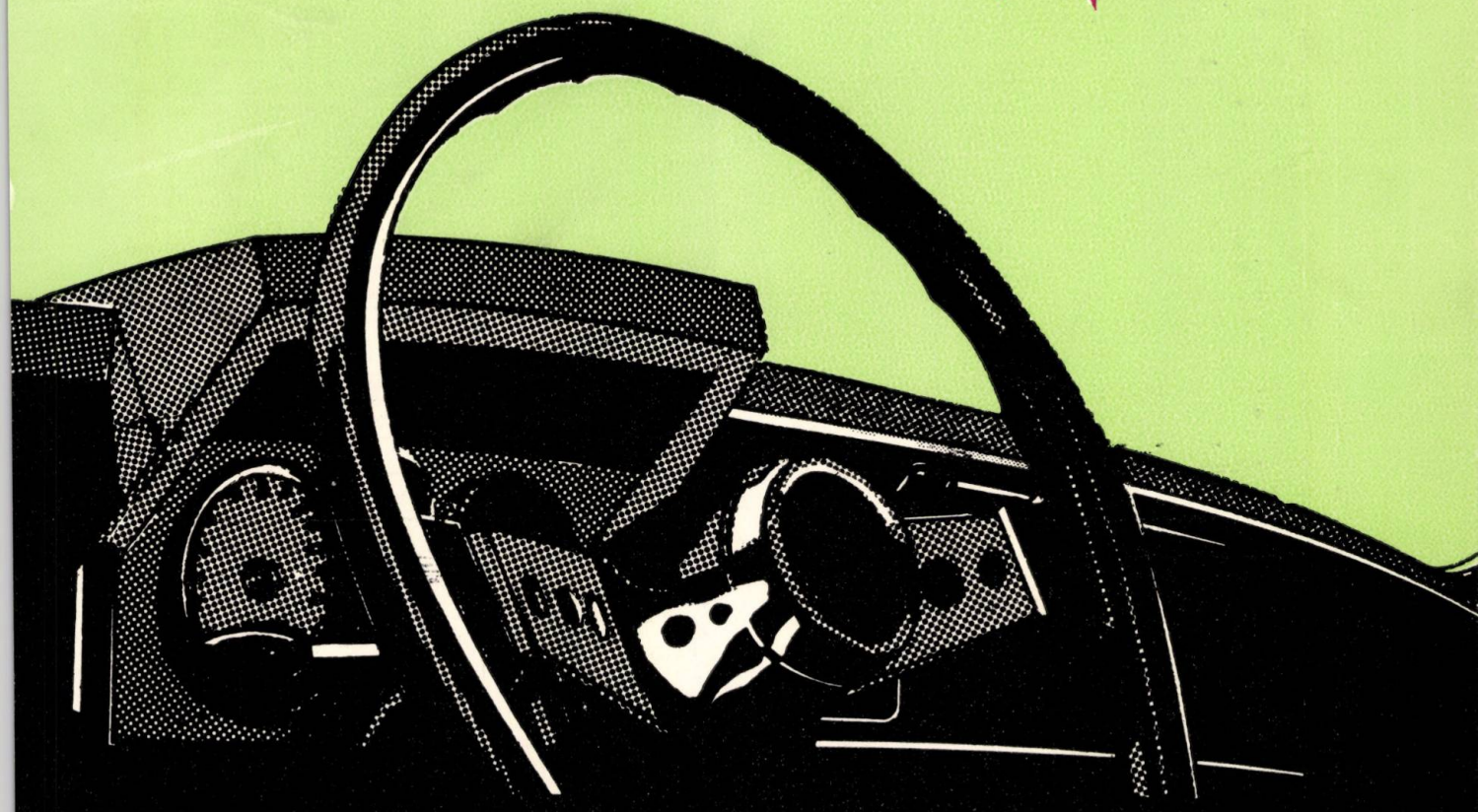
Răcirea gazelor folosite la regenerarea coloanelor de adsorbție se realizează cu ajutorul unui circuit de gaze uscate.

Autorii procedeului afirmă că acesta necesită o investiție mult mai redusă decît alte procedee de uscare aplicate.

Continuare în nr. 2/1984

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation

Exporter:

PETROLEXPORT

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:
Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51

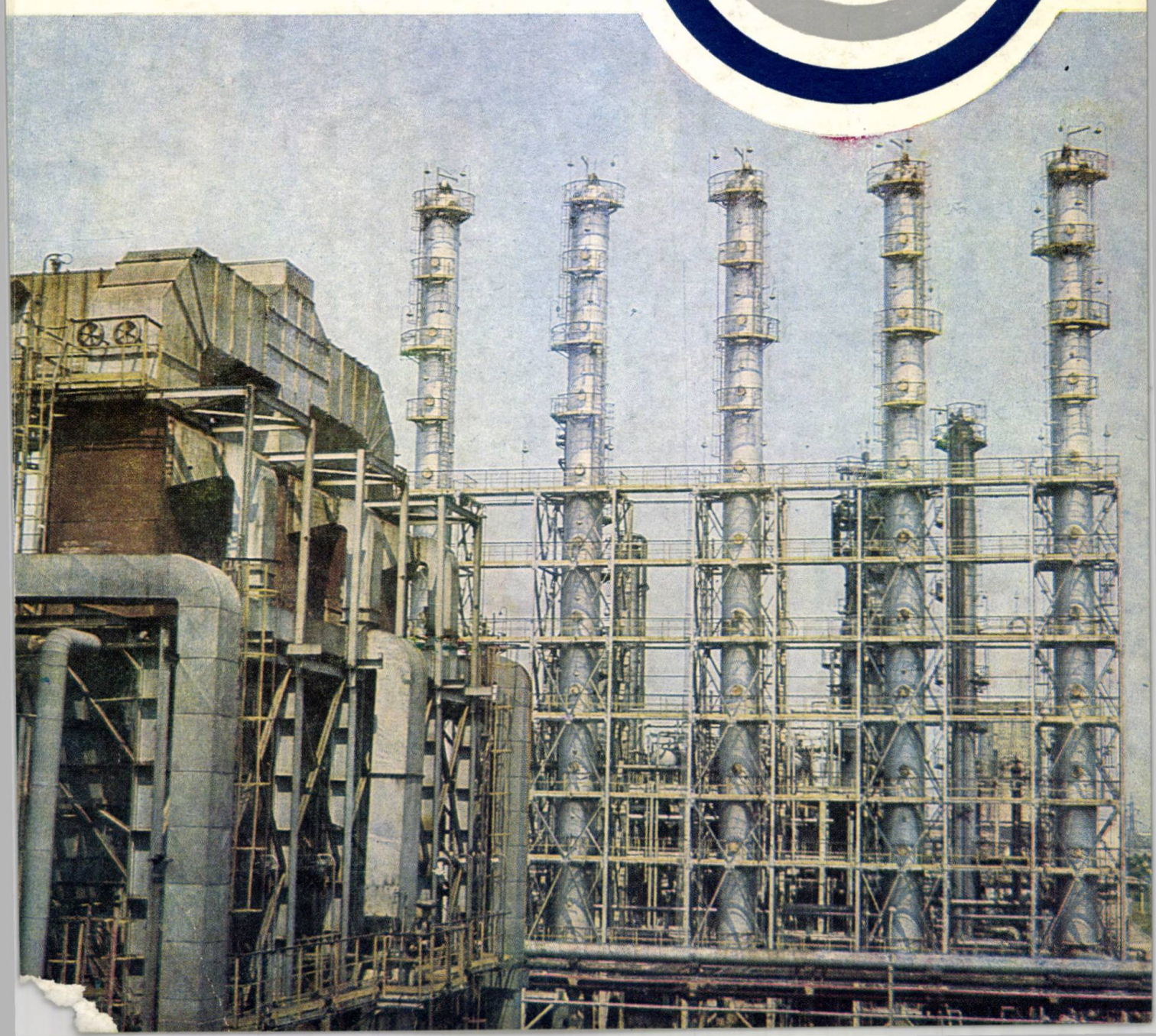
E 1446
04
Vegyészet
REFERALVA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

februarie 1984
vol. 35 pag. 97—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (2) 97—192 (1984)

2



PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- șampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obținut din larve de trîntori și din conținutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea și menținerea echilibrului metabolic al epidermei, influențînd circulația sîngelui la nivelul stratului germinator, menținerea apei necesare în țesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor și a proceselor de cheratinizare și cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, București
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1985

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

februarie 1984
vol. 35 pag. 97—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 35(2) 97—192 (1984)

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

2

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE şi D. ZĂVOIANU
Bis-eteri triazolici derivaţi de la alchiliden-bis-fenoli 101

P. GHEORGHE şi A. SĂVULESCU
Contribuţii la sinteza 2-cian-4-nitroanilinei. II. Obţinerea 2-cian-4-nitroanilinei prin reacţii de amonoliză 105

C. IDIŢOIU, M. BURA şi C. ALEXANDRESCU
Eterogenizarea simultană a reacţiilor catalitice de oxidare şi heteroliză în procesul Cumen 109

M. IOVU, B. AL KAPHAPH şi M. IQBAL
Sinteza N,N′-bis-(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor 117

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN, F. AVRAMESCU, L. FRUNZĂ, R. MĂNĂILĂ şi A. POP
Catalizatori silicofosfatici pentru descompunerea 4,4-dimetil-1,3-dioxanului la izopren. I 123

C. BELDIE, G. NEMŢOI, A. ONU şi N. AELENEI
Caracterizarea termocinetică a reacţiei dintre iodura de metil şi trietilamină, în soluţie de nitrobenzen 128

S. MATACHE
Termolabilitatea substanţelor. IV. Scara de termolabilitate 132

G. PÂRLEA
Adsorbţia unor produse fenolice din soluţii apoase pe pământ adsorbant Sondafin 139

A. BĂRBAT
Cercetări de valorificare complexă a unor zăcăminte de tufuri vulcanice din R.S. România. II 142

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER I. ENCULESCU şi A. ŞTEFĂNESCU
Tehnologii neconvenţionale în industria chimică 148

V. PAMFIL
Calculul şi optimizarea asamblărilor prin flanşe 152

P. DUMITRESCU
Sisteme de analiză a suprafeţelor 158

I. MUNTEAN, G. KALMUŢCHI, R. POPESCU şi N. MOŞESCU
Determinarea compoziţiei structurale de grup prin analiza ciclică şi spectroscopia în IR a unor uleiuri minerale 167

V. CRIŞAN, I. POP şi N. DIHOIU
Analiza structurală a compuşilor intermetalici $Gd_2Ni_x\ Al_{17-x}$ 172

Brevete 100, 116, 151 ● Cronică 108 ● Documentare 183
Noutăţi pe meridiane 176 ● Recenzii 104, 122, 131, 138, 166, 171, 175

Coperta: Combinatul Petrochimic—Piteşti. Vedere parţială

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU

Triazolic Bis-ethers Derived from Alkyliden-bis-phenols 101

P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU

Synthesis of 2-cyan-4-nitroanilyn by Ammonolysis. II 105

C. IDIŢOIU, M. BURA, C. ALEXANDRESCU

Simultaneous Heterogenezation of the Catalytic Reactions of Oxidation and Heterolysis in the Cumen Process 109

M. IOVU, B. AL KAPHAPH, M. IQBAL

Synthesis of N,N′-bis-(aminoacetyl)-*o*-phenylendiamines 117

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN, F. AVRAMESCU, L. FRUNZĂ, R. MĂNĂILĂ, A. POP

Silico-phosphatic Catalysts for the Decomposition of 4,4-dimethyl-1,3-Dioxane Into Isoprene. I 123

C. BELDIE, G. NEMŢOI, A. ONU, N. AELENEI

Thermokinetic Characterization of the Reaction Between Methyl Iodide and Triethylamine in Nitrobenzene Solution 128

S. MATACHE

Thermolability of Substances. IV. Thermolability Scale 132

G. PĂRLEA

Adsorption of Some Phenolic Products From Aqueous Solutions on Sondafin Adsorbant Earth 139

A. BĂRBAT

Complex Turning to Good Account of Some Volcanic Tuff in Romania. II 142

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU, A. ŞTEFĂNESCU

Nonconventional Technologies in the Chemical Industry 148

V. PAMFIL

Calculus and Optimization of Flange Connections 152

P. DUMITRESCU

Surface Analysis Systems 158

I. MUNTEAN, G. KALMUŢCHI, R. POPESCU, N. MOŞESCU

Determination of the Group Structural Composition by Cyclic Analysis and IR Spectroscopy of Some Mineral Oils 167

V. CRIŞAN, I. POPA, N. DIHOIU

Structural Analysis of the Intermetallic Compounds Gd_2Ni_x Al_{17-x} 172

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: The Petrochemical Plant Piteşti, Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, О. КУЗА, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. ЗЭВОЯНУ

Триазольные бис-эфиры, производные алкилиден-бис-фенолов 101

П. ГЕОРГЕ, А. СЭВУЛЕСКУ

Вклад в синтез 2-циан-4-нитроанилина. II. Особенности получения 2-циан-4-нитроанилина с помощью реакций аммонолиза 105

К. ИДИЦОЮ, М. БУРА, К. АЛЕКСАНДРЕСКУ

Одновременная гетерогенизация каталитических реакций окисления и гетеролиза в процессе Кумен 109

М. ИОВУ, Б. АЛ. КАФАФ, М. ИКБАЛ

Синтез N,N′-бис-(аминоацетил)-*о*-фенилендиаминов 117

И. В. НИКОЛЕСКУ, О. ШЕРБАН, Ф. АВРАМЕСКУ, Л. ФРУНЗЭ, Р. МЭНЭИЛЭ, А. ПОП

Силико-фосфатные катализаторы для разложения 4,4-диметил-1,3-диоксананаизопрен. I 123

К. БЕЛДИЕ, Г. НЕМЦОЙ, А. ОНУ, Н. АЕЛЕНЕЙ

Термокинетическая характеристика реакции иодистого метила с три-этиламином в нитробензольном растворе 128

С. МАТАКЕ

Термонеустойчивость веществ. IV. Шкала термонеустойчивости 132

Г. ПЫРЛЯ

Адсорбция фенольных соединений из водных растворов на адсорбирующей земле зондафин 139

А. БЭРБАТ

Исследования по комплексной утилизации некоторых залежей вулканических туфов Румынии. II 142

А. ВЕЛЬНИЧЕРЮ, И. ГРИГОРИУ, Г. ДЕЙКСНЕР, И. ЕНКУЛЕСКУ, А. ШТЕФЭНЕСКУ

Неконвенциональные технологии в химической промышленности 148

В. ПАМФИЛ

Расчет и оптимизация фланцевых соединений 152

П. ДУМИТРЕСКУ

Системы анализа поверхностей 158

И. МУНТЯН, Г. КАЛЬМУЦКИ, Р. ПОПЕСКУ, Н. МОШЕСКУ

Определение группового структурного состава минеральных масел химическим анализом и ИК спектроскопией 167

В. КРИШАН. И. ПОП, Н. ДИХОЮ

Структурный анализ интерметаллических соединений Gd_2Ni_x Al_{17-x} 172

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti Calea Plevnei nr. 139, 12—202, România
ОБЛОЖКА: Нефтех Химический Комбинат Питешти. Частичный вид

INHALT

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU

Von Alkyliden-bis-phenolen derivierte Triazolbis-äthere 101

P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU

Beiträge zur Synthese des 2-Cian-4-nitro-anilins. II. Betrachtungen der Herstellung des 2-Cian-4-nitro-anilins durch Aminolysereaktionen 105

C. IDITOIU, M. BURA, C. ALEXANDRESCU

Simultane Heterogenisierung der kathalytischen Oxydations- und Heterolysereaktionen im Cumen-Prozess 109

M. IOVU, B. AL KAPHAPH, M. IQBAL

Synthese der N,N′-bis-(aminoacetyl)-*o*-phenilendiamine 117

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN, F. AVRAMESCU, L. FRUNZĂ, R. MĂNĂILĂ, A. POP

Silicium-phosphat-kathalysatoren für die Zersetzung des 4,4-Dimethyl-1,3-dioxans beim Isopren. I 123

C. BELDIE, G. NEMŢOI, A. ONU, N. AELENEI

Thermokinetische Charakterisierung der Reaktion zwischen dem Methyljodid und Triäthylamin in Nitrobenzollösung 128

S. MATACHE

Thermolabilität der Stoffe. IV. Thermolabilitätskala 132

G. PÂRLEA

Adsorption einiger Phenolprodukte aus wässerigen Lösungen auf Adsorptionserde Sondafin 139

A. BĂRBAT

Untersuchung der komplexen Verwertung einiger vulkanischer Tufferze aus der S.R. Rumänien. II 142

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU, A. ŞTEFĂNESCU

Nichtkonventionelle Verfahrenstechniken in der chemischen Industrie 148

V. PAMFIL

Berechnung und Optimierung der Zusammenstellungen durch Flanschen 152

P. DUMITRESCU

Systeme für Oberflächenanalysen 158

I. MUNTEAN, G. KALMUŢCHI, R. POPESCU, N. MOŞESCU

Bestimmung der Gruppenstrukturzusammensetzung durch zyklische Analyse und IR-Spektroskopie einiger Mineralöle 167

V. CRIŞAN, I. POP, N. DIHOIU

Strukturanalyse der Intrametallverbindungen $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$ 172

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat-Piteşti. Teilansicht

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU

Bis-éthers triazoliques dérivés des l'alkylidène-bisphénols 101

P. GHEORGHE, A. SĂVULESCU

Contribution à la synthèse de la 2-cyan-4-nitroaniline. II Obtention de la 2-cyan-4-nitroaniline par réactions d'ammonolyse 105

C. IDIŢOIU, M. BURA, C. ALEXANDRESCU

L'hétérogénation simultanée des réactions catalytiques d'oxidation et hétérolyse dans le processus Cumen 109

M. IOVU, B. AL KAPHAPH, M. IQBAL

Synthèse des N,N'-bis-(aminoacétyl)-*o*-phénylendiamines 117

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN, F. AVRAMESCU, L. FRUNZĂ, R. MĂNĂILĂ, A. POP

Catalyseurs silico-phosphatiques pour la décomposition du 4,4-diméthyle-1,3-dioxane à l'isoprène. I 123

C. BELDIE, G. NEMŢOI, A. ONU, N. AELENEI

Caractérisation thermocinétique de la réaction entre l'iodure de méthyle et triéthylamine en solution de nitrobenzène 128

S. MATACHE

La thermolabilité des substances. IV. L'echelle de thermolabilité 132

G. PÂRLEA

Adsorption de quelques produits phénoliques des solutions aqueuses sur terre adsorbante Sondafin 139

A. BĂRBAT

Recherches de valorisation complexe de quelques gisements de tufs volcaniques de Roumanie. II 142

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, I. ENCULESCU, A. ŞTEFĂNESCU

Technologies non-conventionelles dans l'industrie chimique 148

V. PAMFIL

Calcul et optimisation des assemblages par brides 152

P. DUMITRESCU

Systèmes d'analyse des surfaces 158

I. MUNTEAN, G. KALMUŢCHI, R. POPESCU, N. MOŞESCU

Détermination de la composition structurale de groupe par analyse cyclique et spectroscopie en IR de quelques huiles minérales 167

V. CRIŞAN, I POP, N. DIHOIU

Analyse structurale des composés intermétalliques $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$ 172

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

COUVERTURE: Combinat pétrochimique Piteşti. Vue partielle

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A IZOASCORBATULUI DE SODIU

Brevet R.S.R. nr. 76887

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a izoascorbatului de sodiu, prin hidroliza şi enoliza esterului metilic al acidului D-arabinohexulosonic.

Conform invenţiei, hidroliza esterului, enoliza, ciclizarea şi precipitarea sării de sodiu a acidului izoascorbic se realizează cu o soluţie metanolică de hidroxid de sodiu 3,33%, la reflux, pe baie de apă, timp de 10 min, cu adăugarea unei cantităţi de apă care nu depăşeşte 4 mol apă la mol de ester metilic.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— hidroliza se realizează în condiţii blînde, obţinîndu-se produsul pur de culoare albă;

— se obţine un randament bun;

— operaţiile sînt simple şi uşor de executat.

Dosar nr. 95421 Int. Cl.[3]: CO7D 307/62
Data înregistrării: 18.10.1978 Titular: Institutul de Chimie,
Data publicării: 30.07.1981 Cluj-Napoca

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA OLIGOMERILOR PROPENEI

Brevet R.S.R. nr. 78078

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea oligomerilor propenei din amestecuri de propan-propenă.

Conform invenţiei, un amestec de propan-propenă conţinînd 30—60% propenă este supus reacţiei de oligomerizare, la temperaturi cuprinse între 170 şi 250°C şi presiuni de 20—40 at, în prezenţa unui catalizator constituit din 8—10% anhidridă fosforică liberă, 0,05—0,5% cărbune, 0,1—2% polimeri depuşi pe kieselgur.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se asigură un control termic riguros al reacţiei de oligomerizare, facilitînd astfel condiţiile de exploatare;

— se obţine o productivitate ridicată de oligomeri;

— se pot utiliza volume mari de reacţie;

— se utilizează un singur tip de catalizator.

Dosar nr. 98480 Int. Cl.[3]: CO7Cl/25
Data înregistrării: 19.08.1979 Titular: Combinatul Petro-
Data publicării: 30.06.1982 chimic Brazi, Ploieşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR ALDEHIDE ALIFATICE NESATURATE

Brevet R.S.R. nr. 79555

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor aldehide alifatice nesaturate, prin oxidarea alcoolilor cu amestec de bicromat-acid sulfuric, în prezenţă de catalizator.

Conform invenţiei, prin acest procedeu se aduce în reacţie alcool alifatic nesaturat, cu amestec oxidant de bicromat-acid sulfuric în prezenţă de catalizator, ales dintre acid monocloracetic, acid propionic, acid *n*-butiric, acid izobutiric, acid valerionic, acid izovalerionic, acid pivalic, acid caprilic, acid capronic, acid benzoic, luat în raport în greutate de 1/3—20, faţă de amestecul oxidant, la temperatura de 46—50°C. Amestecul de reacţie este apoi prelucrat în modul cunoscut, în vederea separării produsului de reacţie.

Invenţia prezintă avantajul că permite obţinerea de aldehide alifatice nesaturate cu randament sporit, în condiţii tehnologice uşor accesibile.

Dosar nr. 101056 Int. Cl.[3]: CO7B3/00
Data înregistrării: 08.05.1980 Titular: Centrul de Chimie,
Data publicării: 30.07.1982 Timişoara

PROCEDEU PENTRU SEPARAREA PIPERILENELOR DIN FRACŢIUNEA C_5 A BENZINELOR DE PIROLIZĂ

Brevet R.S.R. nr. 75523

Invenţia se referă la un procedeu de separare a piperilenelor din fracţiunea C_5 a benzinelor de piroliză.

Conform invenţiei, materia primă se distilează fracţionat, pentru îndepărtarea componenţilor C_5 mai volatili (cu punctele de fierbere 38°C), după care reziduul obţinut se distilează fracţionat, separîndu-se o fracţiune de vîrf ce conţine piperilene (cu puncte de fierbere între 38 şi 45°C), această fracţiune fiind apoi distilată extractiv pe la vîrf, evacuîndu-se restul de componenţi C_5, fracţiunea din blaz fiind apoi distilată fracţionat. De la această zonă rezultă ca produs de vîrf un amestec de piperilene, acetilene şi ciclopentediene. Amestecul este trecut la o zonă de distilare extractivă, rezultînd ca produs de vîrf un concentrat piperilenic, care se purifică apoi chimic prin procedee cunoscute. Se obţine un concentrat piperilenic bogat în izomerul *trans*, iar fracţiunea din blaz de la distilarea fracţionată se trece la o altă zonă de distilare fracţionată, de unde, pe la vîrf, se evacuează un concentrat piperilenic bogat în izomerul *cis*. Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se realizează recuperarea sub formă concentrată a piperilenelor;

— operarea în condiţii avantajoase a instalaţiei de separare şi purificare;

— se realizează reducerea polimerizărilor prin alegerea regimului de lucru prescris;

— se realizează obţinerea de *trans*-piperilenă de puritate pentru polimerizarea stereospecifică;

— prin alegerea regimului de lucru nu este necesară utilizarea inhibitorilor de polimerizare;

— cuplat cu instalaţia de separare şi purificare a izoprenului din fracţiunea C_5 a benzinelor de piroliză, procedeul îmbunătăţeşte economicitatea acestui proces.

Dosar nr. 94826 Int. Cl.[3]: CO7C9/14
Data înregistrării: 20.07.1978 Titular: Combinatul Petro-
Data publicării: 30.XI.1980 chimic, Brazi—Ploieşti

NICOLAE BĂRBULESCU
CONSTANTIN BORNAZ
EMILIA BĂRBULESCU
OLGA CUZA
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DINU ZĂVOIANU

Bis-eteri triazolici derivați de la alchiliden-bis-fenoli

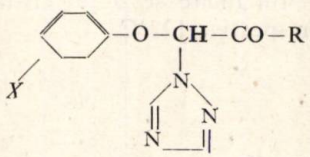
C.Z. : 547.791 :547.564.5

S-a sintetizat o serie de noi bis-eteri triazolici derivați de la alchiliden-bis-fenoli și anume : bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-metiliden (IVa) ; bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-1,1-etan (IVb); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-2,2-propan(IVc); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-1,1-izobutan(IVd). S-a sintetizat și dioxima corespunzătoare de la compusul (IVd). Structura acestor compuși a fost elucidată pe baza analizelor în IR și RMN.

Some new bis-triazolic ethers derived from alchyliden-bis-phenol, namely : bis-{4-[1-(1,2,4-triazolyl-1-il)-2-on-3,3-dimethyl-butoxy]-phenyl}-methyliden (IVa); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolyl-1-il)-2-on-3,3-dimethyl-butoxy]-phenyl}-1,1-ethane (IVb); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolyl-1-il)-2-on-3,3-dimethyl-butoxy]-phenyl}-2,2-propane (IVc); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolyl-1-il)-2-on-3,3-dimethyl-butoxi]-phenyl}-1,1-isobutane (IVd) were synthetized.
The corresponding dioxime derived from the compound (IVd) was also synthesized. The structures of these compounds were confirmed by IR and RMN spectra.

Авторами синтезирован ряд новых триазольных бис-эфиров, производных от алкилиден-бис-фенолов, а именно: бис-{4-[1-(1,2,4-триазолил-1-ил)-2-он-3, 3-диметил-бутокси)-фенил)-метилиден (IV a); бис-{[4-I-(1,2,4-триазолил-I-ил)-2-он-3, 3-диметил-бутокси]-фенил}-1, 1-этан (IV в); бис-{4-[1-(1,2,4-триазолил-1-ил)-2-он-4, 4-диметилбутокси]-фенил} 2,2-пропан (IV c); бис{4-1I-(1,2, 4-триазолил-I-ил)-2-он-3,3-диметил-бутокси]-фенил}-1,1-изобутан (IV d).
Был также синтезирован диоксим, соответствующий соединению IV d. С помощью ИК и ЯМР спектроскопии была выяснена структура этих соединений.

Prin condensarea dihalogenocetonelor cu 1,2,4-triazol și un fenol substituit, se obțin eterii triazolici



(I)

(I) [1]: în care *X* este halogen, cian, nitro, alchil, fenil, alcoxi, fenoxi, iar R — alchil sau aril.

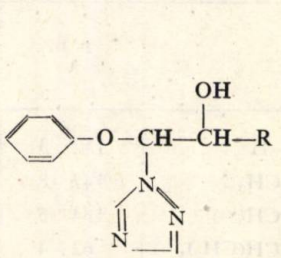
Reacția are loc în prezența unui acceptor de acid și a unui solvent, la temperaturi cuprinse între 0 și 150°C. Ca acceptori de acid se pot folosi acceptori anorganici (hidroxizi alcalini, alcalino-pământoși, carbonați alcalini) sau acceptori organici (amine terțiare).

Cei mai utilizați solvenți sînt: hidrocarburile clorurate (dicloretan), alcooli, cetone (acetonă, metiletilcetonă, metilbutilcetonă), eteri, tetrahidrofuran, dioxan, nitrili (acetonitril).

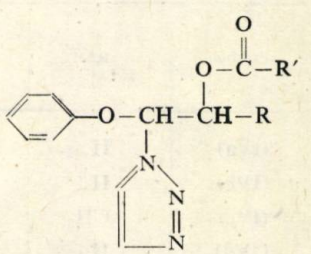
Eterii (I) se mai obțin prin condensarea fenolilor corespunzători cu monocloracetonă, cu obținerea unui produs fenoxicetonic, care se clorurează cu clorură de sulfuril și apoi se condensează cu triazol.

Derivații de 1,2,4-triazol (I) pot fi transformați prin metode uzuale în derivați funcționali ai grupei cetonice sau în sărurile lor [2].

Prin reducerea grupei cetonice a compușilor de tip (I) se obțin alcoolii corespunzători (II) [3], care prin esterificare cu anhidride acide, halogenuri acide sau cetene dau esterii triazolici (III) [4].



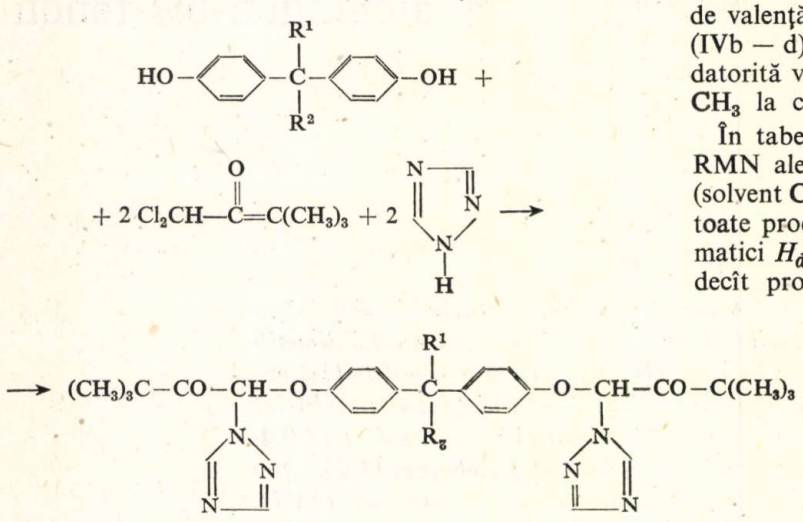
(II)



(III)

Prof.dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, chim. OLGA CUZA, și conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr.chim. EMILIA BĂRBULESCU și chim.SPIRIDON MOGA-GHEORGHE Institutul de Cercetări pentru Pesticide-București

Prin condensarea diclorpinacolonei cu 1H-1,2,4-triazol şi alchiliden-bis-fenoli în raport de 2:2:1, s-au obţinut bis-eterii triazolici (IVa—IVd):



(IV a — IV d)

în care:

(IVa) $R^1 = R^2 = H$ (IVc) $R^1 = R^2 = CH_3$
(IVb) $R^1 = H$; $R^2 = CH_3$ (IVd) $R^1 = H$; $R^2 = CH(CH_3)_2$

Condensarea se realizează în acetonă, folosind ca acceptor de acid carbonat de potasiu anhidru.

Alchiliden-bis-fenolii au fost obţinuţi prin condensarea fenolului cu compuşii carbonilici corespunzători, în prezenţă de catalizatori acizi [5—8].

1H-1,2,4-Triazolul a fost sintetizat prin încălzirea timp de 5 ore, la 140—150°C, a unui amestec de sulfat de hidrazină şi formamidă [9]. Diclorpinacolona necesară condensării s-a obţinut prin clorurarea pinacolonei cu clor, la 40°C [10].

Bis-eterii triazolici obţinuţi (IVa—IVd) au fost caracterizaţi prin puncte de topire, analiză de azot, spectre în IR (tabelul 1), precum şi prin spectre de RMN (tabelul 2). Spectrele în IR prezintă următoarele benzi mai importante: benzi de absorbţie intense ale inelului benzenic *p*-disubstituit de la 860—866 cm^{-1}; benzi caracteristice pentru dubla legătură aromatică la 1 600—1 607 cm^{-1}; benzi caracteristice pentru gruparea C = N la 1670—3 cm^{-1}; benzi caracteristice pentru grupările carbonil la 1 710—1 712 cm^{-1}; benzi de absorbţie la 1 470—1 475 cm^{-1}, datorită vibraţiilor de valenţă asimetrică ale grupărilor CH_3 la compuşii (IVb — d); benzi de absorbţie la 2 870—74 cm^{-1}, datorită vibraţiilor de valenţă simetrică ale grupărilor CH_3 la compuşii (IVb — d).

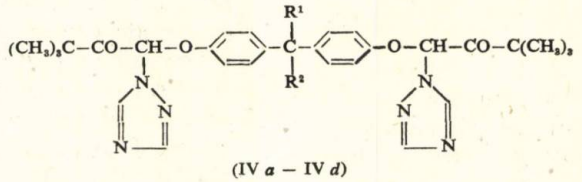
În tabelul 2 sînt consemnate principalele semnale RMN ale protonilor bis-eterilor triazolici sintetizaţi (solvent $CDCl_3$). Din datele tabelului se constată că la toate produsele sintetizate (IVa—d) protonilor aromatici H_d li s-au atribuit deplasări chimice mai mari decît protonilor aromatici H_c, luîndu-se în consideraţie efectul de dezecranare produs de atomul de oxigen învecinat. Protonii din ciclurile triazolice sînt puternic dezecranaţi, datorită vecinătăţii atomilor de azot din ciclu, şi apar la cîmpuri mai joase decît protonii aromatici. Protonii H_f apar la cîmpuri mai joase decît protonii H_e datorită unui plus de dezecranare produs de grupările —O—CH—CO— învecinate. Protonul H_b apare la valori $\delta_{p.p.m.}$ mari (6,27—6,37), datorită dezecranării puternice exercitate de atomii de oxigen, azot şi de gruparea carbonil din vecinătate. Protonii grupărilor alchilidenice apar la valori normale pentru poziţia relativă ocupată faţă de cele două nuclee benzenice.

Partea experimentală

1. *Obţinerea 4,4'-(metiliden)bisfenolului [5] şi 4,4'-(etiliden)bisfenolului [6]*

Cantităţi moleculare de fenol / paraformaldehidă (2:1) şi, respectiv, fenol/acetaldehidă (4:1) se dizolvă în alcool (200 ml alcool/mol) şi se adaugă 1—2 ml HCl concentrat. Soluţia se lasă la temperatura camerei cîteva ore şi apoi se încălzeşte uşor o oră. Alcoolul şi excesul de fenol se îndepărtează prin distilare la presiune redusă, iar răşina care rămîne se extrage repetat cu apă fierbinte. Extractele apoase se concentrează, iar prin răcire se obţin cristale cu *p.t.* = = 158°C şi, respectiv, 122°C.

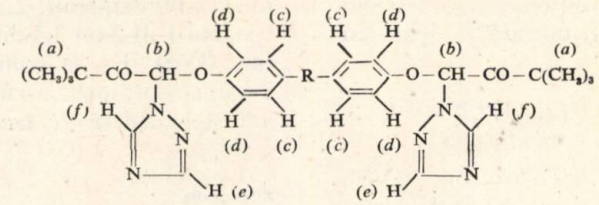
Tabelul 1



(IV *a* — IV *d*)

Produs	R^1	R^2	p. t., °C	Analiză azot		Benzi principale în I. R., cm^{-1}
				calculat, %	găsit, %	
(IVa)	H	H	152—3	15,84	15,75	866, 1 601, 1 673, 1 710
(IVb)	H	CH_3	147—8	15,43	15,51	862, 1 601, 1 673, 1 710, 1 471, 2 870
(IVc)	CH_3	CH_3	164—5	15,04	15,21	863, 1 607, 1 672, 1 710, 1 475, 2 874
(IVd)	H	$CH(CH_3)_2$	62—4	14,67	14,53	860, 1 600, 1 670, 1 712, 1 470, 2 870

Tabelul 2



Compusul	R	$\delta_{p.p.m.}$; multiplicitate semnal; $J_{(cps)}$								
		H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f	H_g	H_h	H_i
(IVa)	(g) $-CH_2-$	1,25; *s*	6,27; *s*	6,82; d ; 7	7,05; *d* ; 7	7,90; *s*	8,35; *s*	3,91; *s*	—	—
(IVb)	(g) CH_3 | $-CH-$ (h)	1,27; *s*	6,29; *s*	6,81; *d* ; 7	7,09; *d* ; 7	7,89; *s*	8,37; *s*	1,58; *d* ; 5	3,99; *q*	—
(IVc)	(g) CH_3 | $-C-$ | CH_3 (g)	1,27; *s*	6,37; *s*	6,70; *d* ; 7	6,86; *d* ; 7	7,69; *s*	8,19; *s*	1,57; *s*	—	—
(IVd)	(g) H_3C (g) CH_3 \ / | CH (h) | $-CH-$ (i)	1,27; *s*	6,32; *s*	6,85; *d* ; 7	7,12 *d* ; 7	7,95; *s*	8,46; *s*	0,8; *d* ; 5	2,75; *m*	3,32; *d* ; 7

2. *Obținerea 4,4'-(1-metiletiliden)bisfenolului [7]*

Un amestec de 2 moli fenol, 1 mol acetonă, 2 g acid tioglicolic și 6 g toluen se toarnă în 900 g soluție de acid sulfuric 75%. După 3 ore de agitare la 40°C, soluția se toarnă în apă; precipită bisfenolul cu p.t. = 156—157°C.

3. *Obținerea 4,4'-(1-izobutiliden)bisfenolului [8]*

Un echivalent (206 g) de rășină schimbătoare de ioni de copolimer de divinilbenzen și stiren se usucă prin adăugare de 2000 g fenol și distilare azeotropă la 95°C/20 mm Hg, cînd distilă apă împreună cu apă—fenol. Catalizatorul se filtrează și se amestecă cu fenol și izobutiraldehidă în proporție de 6 p fenol la 1 p aldehidă (206 g rășină uscată/mol aldehidă). Amestecul se încălzește 4 ore la 75°C și se filtrează catalizatorul. Excesul de fenol și apă se îndepărtează prin distilare la presiune redusă. Temperatura de topire = 153—154°C.

4. *Obținerea bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-onă-3,3-dimetilbutoxi]-fenil}-metiliden(IVa), -1, 1-etan(IVb), -2,2-propan(IVc) și -1,1-izobutan(IVd) [1]*

La un amestec de 0,2 moli 1H-1,2,4-triazol, 0,1 moli bisfenol, 0,4 moli carbonat de potasiu anhidru în 100 ml acetonă se picură timp de 30 min, sub agitare, o soluție de 0,23 moli diclorpinacolonă dizolvată în 100 ml acetonă. Masa de reacție se menține sub agitare și reflux 28 ore, se răcește și apoi se filtrează. Reziduul solid se spală pe filtru cu încă 150 ml acetonă. Faza lichidă concentrată prin evaporarea acetonei se dizolvă în toluen. Soluția toluenică se spală cu 3×20 ml soluție de HCl 3,4%, cu 3×20 ml soluție de NaOH 5,5% și apoi cu apă, pînă la *p*H =7. Se îndepărtează toluenul prin distilare, iar reziduul sub formă de lichid vîscos cristalizează din etanol. Caracteristicile produselor de reacție sînt prezentate în tabelul 1.

5. *Obținerea 1H-1,2,4-triazolului* [9]

Un amestec de 0,1 moli sulfat de hidrazină și 1 mol formamidă se încălzește 5 ore sub agitare, la 140—150°C. Se filtrează, iar din filtrat se îndepărtează prin distilare formamida nereacționată. Reziduul rămas de la distilare cristalizează. *P.t.* = 118—121°C.

6. *Obținerea diclorpinacolonei*[11]

Într-un amestec format dintr-un mol pinacolonă și 100 ml apă, se barbotează, timp de 2,5 ore, clor cu un debit de 48 g/h. Temperatura crește la începutul

reacției la 40°C și se menține apoi prin încălzire la această temperatură. La sfîrșitul reacției, amestecul se aerează. Diclorpinacolona cristalizată se spală cu apă. Pt. = 48—50°C.

7. *Obținerea dioximei bis{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-onă-3,3-dimetil-butoxi]fenil}-1,1-izobutanului*

Un amestec de 0,025 moli eter triazolic (IVd), 0,1 moli clorhidrat de hidroxilamină, 0,1 moli acetat de sodiu anhidru, 35 ml alcool metilic și 25 ml apă se încălzește la reflux pe baie de apă timp de o oră. După răcire, se toarnă în apă, se lasă 2 ore la temperatura camerei. Cristalele formate se filtrează. P.t. = 120°C.

Concluzii

În lucrare s-au sintetizat o serie de compuși noi de tip biseteri triazolici derivați de la alchiliden-bisfenol, și anume: bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetilbutoxi]-fenil}-metiliden (IVa); bis-{4-[1-(1, 2, 4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-1,1,etan (IVb); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-2,2-propan(IVc); bis-{4-[1-(1,2,4-triazolil-1-il)-2-on-3,3-dimetil-butoxi]-fenil}-1,1-izobutan (IVd). De la compusul (IVd) s-a sintetizat și dioxima corespunzătoare. Structura acestor compuși a fost elucidată pe baza analizelor în IR și RMN.

Bibliografie

1. STOLZER, C., KRAMER, W., BUCHEL, K., MEISER, W., Brevet R.F.G. 2406665, 1975.
2. KRAMER, W., BUCHEL, K. H., BRANDES, W., KASPERS, H., Brevet R.F.G. 2455955, 1976.
3. KROENER, W., BUCHEL, K., MEISER, W., KASPERS, H., Brevet R.F.G. 2324010, 1975.
4. KRAMER, W., BUCHEL, K., BRANDES, W., FROHBERGER, P., Brevet R.F.G. 2600799, 1977.
5. HARDEN, W. C. și REID, E. E., J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 4325.
6. ZINCKE, T., Annalen **363**, p. 255.
7. DE JONG, J. J. și DETHMERS, F.H.D., Rec. Trav. Chim. **84**, 1965, p. 460.
8. APEL, N. F., CONTE, L. B. și BENDER, L. H., Brevet S.U.A. 3242220, 1966.
9. SEKYA, M., YSHIKAWA, S., Nippon Kagaku Zasshi **78**, 1958, p. 549.
10. SEKYA, M., YSHIKAWA S., Nippon Kagaku Zasshi **78**, 1957, p. 48.
11. HILL, A., KROPA, L., J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1933, p. 2510.

Intrat în redacție: 16. V. 1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sb. Organoantimony Compounds. Part 3. Compounds of Pentavalent Antimony with Six, Five and Four Sb-C Bonds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Sb. Compuși organoantimonici. Partea 3. Compuși ai antimoniului pentavalent cu șase, cinci și patru legături Sb—C.** Springer Verlag, Berlin, 1982, 204. p.

Volumul recenzat reprezintă a treia fasciculă consacrată compușilor organici ai antimoniului (stibiului) și tratează derivații elementului în starea pentavalentă, prezentînd mai multe clase de astfel de compuși. Autorul volumului este dr. Markus Wieber, profesor la Universitatea din Würzburg, cunoscut pentru lucrările sale în domeniul chimiei organometalice. Derivații pentavalenți prezintă interes deosebit, știut fiind faptul că în derivații organometalici treapta trivalentă a antimoniului este mai stabilă, iar prepararea, izolarea și caracterizarea derivaților pentavalenți sînt mult mai dificile.

Primul capitol al volumului prezintă compușii cu șase legături Sb—C; aceștia sînt anioni de tipul SbR_6^-, în care gruparea organică este fenil sau *p*-tolil. Derivatul fenilic, ca derivat de litiu, $Li^+Sb(C_6H_5)_4^-$, a fost preparat în 1952 de Wittig, laureat al Premiului Nobel. Compusul este sensibil față de apă și aer, trebuie preparat și mînuit în atmosferă inertă. Formarea acestui anion indică numărul maxim de legături Sb—C, care se pot forma în jurul acestui atom central.

Al doilea capitol tratează compușii cu cinci legături stibiu—carbon. În acest caz, numărul de legături corespunde covalenței maxime a elementului. Se cunosc destul de numeroși derivați de tipul SbR_5, cu toate grupările organice identice sau cu grupări diferite (asimetrici). Derivații alchilici sînt mult mai nestabili și mai reactivi decît cei aromatici. Cel mai bine studiat a fost pentafenilstibiul, a cărui sinteză (G. Wittig, 1952) a fost considerată un succes al chimiei preparative organometalice. Cercetarea structurii acestui compus, cu ajutorul difracției de raze X, a stabilit o geometrie de coordinare neobișnuită, în care atomul de stibiu este înconjurat de cele cinci grupări fenilice aranjate într-o configurație de piramidă pătrată, deși mai probabilă părea o geometrie de bipiramidă pentagonală. Aceasta din urmă a fost, de altfel, stabilită în compusul $(CH_3)_2Sb(C{\equiv}C-CH_3)_2$, în care grupările metilice ocupă pozițiile ecuatoriale, iar grupările metilacetilenice pozițiile axiale. Un alt compus asimetric, $(C_2H_5)_3Sb(CH_3)_2$, are, de asemenea, structură de bipiramidă trigonală (cu grupele etil în poziții ecuatoriale și grupele metil în poziții axiale), în timp ce derivatul simetric aromatic $Sb(C_6H_4-CH_3-p)_5$ are, din nou, geometrie de piramidă pătrată. Nu este clar dacă deosebirea de geometrie coordinativă se datorește asimetriei grupărilor organice sau efectului grupelor aromatice.

Mai mulți derivați cu cinci legături Sb—C conțin atomul de stibiu într-un heterociclu. Aceasta, se pare, că are o influență favorabilă asupra stabilității.

Al treilea capitol este consacrat compușilor cu patru legături Sb—C. Printre aceștia se numără, ilide $R_3Sb = CR'_2$, ioni de tetraalchil- sau arilstiboniu $[SbR_4]^+$, molecule cu stibiu pentacoordinat R_4Sb-X (de exemplu X = F cu structură polimeră în stare solidă, sau X = OH cu structură monomeră, ambele stabilite cu certitudine, prin difracție de raze X). Gruparea funcțională X poate fi foarte diferită, reprezentînd halogen, pseudohalogen, grupare alcoxi, carboxilato, anion anorganic etc. Cînd X este dialchilfosfat, se realizează un echilibru între forma monomeră și cea dimeră, în ambele atomul de stibiu fiind hexacoordinat.

Un mare număr de compuși cu patru legături Sb—C sînt asimetrici, conținînd grupări organice diferite, legate la același atom de stibiu.

Compușii descriși în volumul recenzat prezintă interes teoretic, ca ilustrare a posibilităților de legare a stibiului în compuși organici, dar au atras atenția cercetătorilor preocupați de chimia aplicată. Astfel compușii de tipul R_4Sb-OR' pot fi adăugați compoziției unor catalizatori Ziegler-Natta, pentru sinteza poliolefinelor cu înaltă cristalinitate; de asemenea, pot fi folosiți ca inhibitori de polimerizare a esterilor vinilici. Sărurile de tetraalchilstiboniu servesc la extracția unor metale sub formă de anioni (de exemplu reniu), pot fi utilizate în compoziția unor lacuri și vopsele, precum și ca agenți de prevenire a voalării filmelor fotografice pe bază de halogenuri de argint.

Volumul sistematizează literatura publicată pînă în anul 1978, cu citate mai recente, în unele cazuri. Se pare că literatura ultimilor ani, pentru toate tipurile de compuși organoantimonici, va constitui obiectul unui nou volum. Pentru cercetătorii implicați în chimia organometalică a antimoniului, ca și pentru cei interesați în aplicații de genul celor citate mai sus, volumul de față reprezintă o sursă documentară deosebit de valoroasă.

I. HAI UC

POMPILIA GHEORGHE
ANGELA SĂVULESCU

Contribuții la sinteza 2-cian-4-nitroanilinei

II. Obținerea 2-cian-4-nitroanilinei prin reacții de amonoliză

C. Z.: 547.551.53

Se prezintă căile de sinteză a 2-cian-4-nitroanilinei, intermediar important în industria coloranților. Se descriu aspectele reprezentative, legate de amonoliza compușilor nitro-cianici, de tipul 2-cian-4-nitro-clorbenzenului sau 2-cian-4-nitro-anisolului. Se descriu principalii parametri ai reacției de amonoliză și produsele secundare de reacție. Calitatea 2-cian-4-nitroanilinei sintetizate a fost verificată cromatografic, analitic și tinctorial.

The synthesis methods of 2-cyan-4-nitroaniline, a valuable product of the dyestuffs industry is evidenced. The specific aspects related to the ammonolysis of nitro-cyanic compounds (for example 2-cyan-4-nitro-chlorbenzene or 2-cyan-4-nitro-anisole) are described. The main parameters of ammonolysis synthesis and secondary reaction products are presented. The quality of the synthesized 2-cyan-4-nitroaniline was chromatographically, analitically and tinctorially tested.

Описываются пути синтеза 2-циан-4-нитроанилина, важный промежуточный продукт в промышленности красителей. Подчеркиваются главные аспекты аммонолиза нитро-цианистых соединений типа 2-циан-4-нитро-хлорбензола или 2-циан-4-нитро-анизола. Описываются наиболее важные параметры реакции аммонолиза, а также побочные продукты реакции. Качество синтетизированного 2-циан-4-нитро-анилина было проверено хроматографически, аналитически и при крашении.

2-Cian-4-nitroanilina, intermediar valoros, folosit în industria coloranților de dispersie și bazici speciali, poate fi sintetizată pe două căi:

a) nitrarea isatinei la 5-nitroisatină, urmată de oximare și apoi de decarboxilarea 5-nitroisatin-oximei. Aspectele legate de sinteza produsului prin această metodă au făcut obiectul unei comunicări anterioare [1];

b) amonoliza unor derivați nitrocianici de tipul 2-cian-4-nitroclorbenzen sau 2-cian-4-nitroanisol.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute pentru sintetizarea 2-cian-4-nitroanilinei pe calea (b).

Partea experimentală. Rezultate și interpretarea lor

1. *Amonoliza în mediu alcoolic amoniacal*

Indicații de literatură mai vechi [2] sau mai recente [3] arată posibilitatea înlocuirii grupelor —Cl sau —OCH_3 cu —NH_2 pentru obținerea 2-cian-4-nitroanilinei, cu NH_3, sub presiune, în soluție de alcool etilic absolut.

Experimentările efectuate au dovedit că în cazul 2-cian-4-nitroclorbenzenului se poate lucra, obținînd aceleași rezultate, (conversie 98—99,8%, randament 72—73%) la temperaturi mai mici (100—105°C) decît cele menționate în literatură (150°C) și chiar în mediu de alcool etilic rafinat, în condițiile măririi concentrației soluției alcoolice de amoniac de la 6 la 15%. (tabelul 1, încercarea 4 față de încercarea 1).

Se menționează că puritatea 2-cian-4-nitroanilinei obținute a fost de 96—98%, stabilită prin reducere vanadometrică combinată cu dozare cromatografică pe strat subțire, iar punctul de topire a fost de 205°C, față de 209°C indicat de literatură pentru produsul recristalizat din apă [2].

Înlocuirea grupei —OCH_3 cu —NH_2 decurge în cazul obținerii 2-cian-4-nitroanilinei în condiții mai energice și cu randamente mai mici decît înlocuirea grupei —Cl cu —NH_2 conform încercărilor din tabelul 2.

Se constată că nu s-au obținut randamente mai mari de 60% chiar în condițiile unor rapoarte mărite substanță organică/NH_3 (încercarea 5). Mărirea temperaturii de reacție a dus la scăderi sensibile ale randamentului (încercarea 2).

Puritatea 2-cian-4-nitroanilinei obținute a fost de numai 80—82%.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. 33 nr. 9, 1982, p. 816.

Ing. POMPILIA GHEORGHE și ing. ANGELA SĂVULESCU, ICECHIM — București. Centrul de Cercetări pentru Coloranți.

Tabelul 1

Nr. crt.	Calitatea alcoolului etilic	Raport molar subst. org./NH_3	Conc. NH_3 în alcool	Temp. de reacție, °C	Timp de reacție h	Conversie, %	Randament, %
1	Absolut	1:2,3	6	150	3,5	98	72—73
2	Absolut	1:6,5	15	100—105	5	99	72—73
3	Absolut	1:6,5	15	80—85	5	94	65
4	Rafinat 94%	1:6,5	15	100—105	5	99,8	72—73

Tabelul 2

Nr. crt.	Raport subst. org./NH_3	Temp. de reacție, °C	Timp, h	Conversie, %	Randament, %
1	1:7	130—140	5	100	45
2	1:7	150—155	5	100	20
3	1:7	100—105	5	75	60
4	1:12	100—105	5	95	56
5	1:12	110—115	5	98	60

2. *Amonoliza cu uree în alcanpolioli*

În afara condițiilor menționate, reacția de amonoliză poate decurge cu uree în alcanpolioli, la temperaturi de 140—240°C [4].

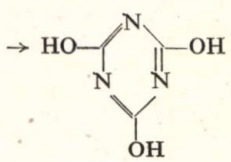
Experimentările efectuate s-au axat pe realizarea amonolizei cu uree, în solvenți fabricați în țară, printre care se menționează glicerina, etilenglicolul, ciclohexanolul. Dintre aceștia, solventul care a dat cele mai bune rezultate a fost etilenglicolul, ceilalți favorizînd formarea rășinilor.

În condițiile obținerii unor conversii satisfăcătoare, s-au obținut pe această cale randamente de maximum 60% și o puritate a produsului de numai 80—82%.

Se menționează, de asemenea, că folosirea ureei ca agent generator de NH_3 provoacă inconveniente tehnologice prin reacțiile de condensare care au loc cu formare de biuret și chiar acid cianuric, conform schemei:

$$NH_2—CO—NH_2 \xrightarrow{t\,°C} NH_3 + HNCO$$

$$HNCO + H_2N—CO—NH_2 \rightarrow H_2N—CO—NH—CO \xrightarrow{t\,°C}$$

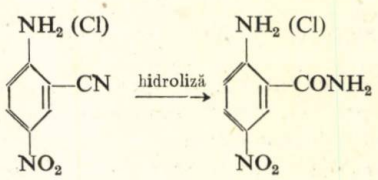


3. *Amonoliza în medii apoase concentrate de amoniac*

O metodă originală de amonoliză a 2-cian-4-nitroclorbenzenului la 2-cian-4-nitroanilină [5] preconizează folosirea unor soluții apoase de amoniac de concentrații mari (45—50%) și a unor temperaturi sub 100°C.

Separarea produsului final se face după eliminarea excesului de amoniac, prin filtrare, spălare și uscare.

Cercetările efectuate au arătat că grupa —CN din 2-cian-4-nitroanilină se poate hidroliza la —$CONH_2$, reacție favorizată de concentrații mici ale soluțiilor de amoniac (15%) și/sau de temperaturi ridicate (150—155°C). Astfel, în condițiile încercării (1), s-a obținut în exclusivitate amida acidului 3-nitro-6-aminobenzoic, fapt dovedit cromatografic, comparativ cu amida sintetizată după metoda Radziszewski [6—8], prin fierberea 2-cian-4-nitroanilinei cu o soluție diluată alcalină conținînd H_2O_2 3%, conform reacției:



Nu s-a găsit prezentă în mediul de reacție și nici în produsul final amida acidului 3-nitro-6-clorbenzoic, ceea ce se explică prin aceea că reacția de amonoliză a 2-cian-4-nitroclorbenzenului la 2-cian-4-nitroanilină decurge cu o viteză mai mare decît reacția de hidroliză la amida corespunzătoare.

Tabelul 3

Nr. crt.	Conc. sol. NH_3, %	Raport subst. org./NH_3	Temp. de regim, °C	Timp, h	Conversie, %	Randament, %	Produs de hidroliză în produsul final, %
1	15	1:9	150—155	6	100	—	100
2	15	1:9	100—105	12	100	—	50
3	24	1:13	100—105	10	100	—	30
4	30—32	1:13	100—105	5	100	—	28
5	30—32	1:17	100—105	5	100	—	23
6	30—32	1:17	80—85	10	99,5	—	10
7	38—39	1:17	80—85	8	99,6	86	6
8	45—46	1:17	80—85	3	100	83	5
9	45—46	1:17	80—85	2	99,6	90	0,8
10	45—46	1:17	70—75	4	99,1	90	0,5

Experimentările efectuate au avut ca scop obținerea de 2-cian-4-nitroanilină cu un conținut cît mai mic de produs de hidroliză, în condițiile unei conversii cît mai avansate și ale unor randamente cît mai mari.

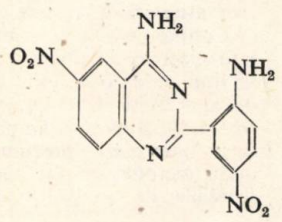
Se constată o scădere sensibilă a cantității de produs hidrolizat (respectiv o creștere a randamentului) prin creșterea concentrației soluției de NH_3 (de la încercarea 1—10), precum și prin scăderea temperaturii de reacție (încercarea 2, față de încercarea 1 sau 6, față de 4).

O micșorare a temperaturii sub anumite limite nu se recomandă, deoarece duce la dublarea timpilor de reacție pentru obținerea, la aceeași conversie, a unui produs de puritate comparabilă (încercarea 10, față de 9).

Obținerea 2-cian-4-nitroanilinei prin amonoliza derivatului clorurat corespunzător în soluții apoase concentrate de amoniac prezintă, față de celelalte procedee de amonoliză (în soluție alcoolică, sau cu uree în alcanpolioli), avantajul unor randamente mai mari (90 față de 60—73%), al unei purități mari (98%), corespunzătoare obținerii unor coloranți de dispersie de calitate bună, în condiții tehnologice avantajoase.

4. *Reacții secundare*

În afara reacției de hidroliză la amida corespunzătoare, 2-cian-4-nitroanilina poate suferi în mediul specific reacției de amonoliză o reacție de dimerizare, cu formarea 2-(2-amino-5-nitrofenil)-4-amino-6-nitrochinazolinei, cu formula:

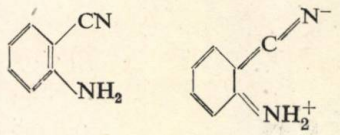


(I)

Formarea sa în medii alcoolice alcaline la temperaturi de 170—180°C a fost semnalată și de Taylor, Knopf și Borror [9].

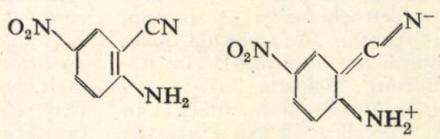
Se menționează că, în cadrul experimentărilor efectuate, a fost decelată prezența acestui compus în cazul efectuării amonolizei în medii alcoolice, la temperaturi ridicate, și, mai ales, al amonolizelor cu uree în alcanpolioli, unde prezența lui în produsul final era de ordinul cîtorva procente. Nu s-a decelat însă, prezența dimerului în cazul amonolizelor efectuate în medii apoase concentrate de amoniac.

Capacitatea 2-cian-4-nitroanilinei de a se dimeriza, comparativ cu 2-aminobenzonitrilul, care nu se dimerizează, se explică astfel: în cazul 2-aminobenzonitrilului hibridul de rezonanță al structurii (II) dezactivează grupa CN suficient pentru a preveni atacul nucleofil în condiții alcaline:

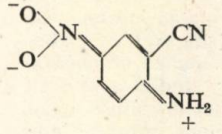


(II)

În cazul 2-cian-4-nitroanilinei, contribuția structurii (III) la hibridul de rezonanță pare a fi mai puțin importantă, datorită contribuției predominante a structurii (IV):



(III)



(IV)

Astfel, grupa NO_2 aflată în meta activează grupa CN, favorizînd atacul nucleofil în condiții alcaline.

Identificarea dimerului s-a făcut cromatografic, prin comparație cu produsul sintetizat prin tratarea 2-cian-4-nitroanilinei cu NH_3 în soluție alcoolică, la 180°C [9].

5. *Controlul analitic*

Identificarea 2-cian-4-nitroclorbenzenului, 2-cian-4-nitroanilinei, a amidei acidului 3-nitro-6-aminobenzoic și a dimerului 2-(2-amino-5-nitrofenil)-4-amino-6-nitrochinazolină s-a făcut prin metoda cromatografiei pe strat subțire, utilizînd ca fază staționară un amestec de silicagel și zinc, iar ca fază mobilă, amestecul hexan: acetonă în proporție de 3 : 2.

După eluare și stropire cu o soluție de 0,25% *p*-dimetilaminobenzaldehidă în HCl 0,25N, în etanol, produsele se separă în pete distincte de culoare și *Rf* conform tabelului 4.

Tabelul 4

Nr. crt.	Denumire compus separat	Valoare, *Rf*	Culoarea petei după developare
1	2-Cian-4-nitroclorbenzen	0,63	galbenă
2	2-Cian-4-nitroanilină	0,46	portocalie
3	Amida acidului 3-nitro-6-aminobenzoic	0,23	violet
4	Dimerul	0,74	galbenă

Concentrația 2-cian-4-nitroanilinei în produsul final se determină analitic prin metoda reducerii cu sulfat de vanadiu bivalent în mediu acid.

Reducerea are loc la temperatura camerei în atmosferă de gaz inert, iar ulterior se retitrează excesul de sulfat de vanadiu cu o soluție de alaun feriamoniacal *N*/10 în prezență de safranină.

6. *Controlul tinctorial*

Calitatea 2-cian-4-nitroanilinei sintetizate a fost verificată și prin sintetizarea coloranților Rubiniu de dispersie GFL (D.R. 73) și Roșu de dispersie FL (D.R. 72), ale căror proprietăți tinctoriale au fost identice cu cele ale etaloanelor din import.

Concluzii

1. Cercetările privind amonoliza unor derivați nitrocianici de tipul 2-cian-4-nitroclorbenzenului sau 2-cian-4-nitroanisolului au scos în evidență faptul că, în cazul acestor compuși, înlocuirea grupei —Cl cu —NH_2 decurge în condiții mai blînde și cu randamente mai mari decît înlocuirea grupei —OCH_3 cu —NH_2.

2. Rezultatele cele mai bune în reacția de amonoliză s-au obținut lucrînd sub presiune cu soluții apoase concentrate de amoniac, la temperaturi sub 100°C, condiții în care vitezele reacțiilor secundare de hidroliză și dimerizare a 2-cian-4-nitroanilinei scad, fiind practic neglijabile.

3. Calitatea 2-cian-4-nitroanilinei a fost verificată analitic cromatografic și tinctorial, prin sinteza unor coloranți de dispersie pe bază de 2-cian-4-nitroanilină sintetizată prin procedeele cercetate.

Bibliografie

1. SAIDAC, Ș., GHEORGHE, P., SĂVULESCU, A., ZAHARIA, M., Rev. Chim. **33**, nr. 9, 1982, p. 816.
2. BAUDET, H., Rec. Trav. de Pays-Bas **43**, 1926, p. 710
3. * * * Brevet Japonia 74, 43941, 1974; C.A. **81**, 1974, 120279s
4. * * * Brevet R.D.G. 76236, 1970; C.A. 75, 1971, 19990t
5. * * * Brevet R.S.R. 73153, 1979
6. RADZISZEWSKI, B., Ber. **18**, 1885, p. 355
7. BOGERT, M., BEANS, H., J. Am. Chem. Soc. **26**, 1904, p. 476
8. BLANKSMA, J., Rec. Trav. de Pays-Bas, **65**, 1946, p. 207
9. TAYLOR, E., C., KNOPF, R., J., BORROR, A., L., J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 3152

Intrat în redacție: 11.IV.1983

cronică

În ziua de 14 octombrie 1983, s-a desfășurat, la Ploiești, cea de-a X-a sesiune de comunicări științifice „Metode moderne de analiză, folosite în prelucrarea țițeiului în petrochimie și în domenii înrudite", organizată de Consiliul Județean al Sindicatelor Prahova și de Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării, din Ploiești. Activitatea specialiștilor din cercetare, învățămînt și industrie din Baia-Mare, București, Cluj-Napoca, Pitești, Ploiești și Timișoara, prezentată în lucrările susținute la sesiune, s-a axat pe elaborarea de metode de analiză chimică și fizico-chimică pentru studiul compoziției, al structurii și al texturii substanțelor utilizate la sinteza unor produse noi, precum și pentru analiza acestora și în vederea realizării unui control al fabricației și al calității.

Cele 41 de lucrări, înscrise în program s-au referit la cele mai diverse aspecte, cum ar fi: controlul nedistructiv al substanțelor prin activare cu neutroni, analiza prin microscopie electronică a unor catalizatori și cocsuri, caracterizarea unor fracțiuni din țițeiuri, în vederea evaluării posibilităților de prelucrare. O serie de lucrări au tratat probleme de analiză gaz-cromatografică, de cromatografie lichidă și cromatografie în strat subțire. Un alt domeniu abordat l-a constituit determinarea poluanților din ape prin diverse metode, atît chimice cît și spectrale. În domeniul spectroscopiei, s-au prezentat metodele de absorbție în UV și în IR, metodele de emisie în UV și spectrometria de absorbție și emisia atomică. De asemenea, au fost prezentate metode de analiză și testare a aditivilor, prin aplicarea analizei termice și a altor procedee.

Un alt domeniu abordat a fost cel al aparaturii de investigare în cercetarea și controlul analitic, cum ar fi sistemul cromatografic de testare a catalizatorilor, aparatura pentru determinarea rezistivității electrice și altele.

Se impune ca o necesitate mărirea gamei de aparatură de concepție și fabricație românească, care să fie pusă la dispoziția celor interesați, precum și elaborarea unor metode simple, rapide, precise și sensibile de analiză a produselor.

G. KALMUȚCHI
M. BĂSCEANU

CORNELIA IDIȚOIU
MARIA BURA
CARPEN ALEXANDRESCU

Eterogenizarea simultană a reacțiilor catalitice de oxidare și heteroliză în procesul Cumen

C. Z.: 66. 094. 37

În lucrare se demonstrează posibilitatea eterogenizării concomitente a reacțiilor de oxidare și heteroliză acidă, din procedeul Cumen, prin cataliză pe cationiți macroporoși sintetici, parțial neutralizați de cationi cu valență variabilă de tipul Cu^{+}, Mn^{2+}, Co^{2+} și Ni^{+2}.

The paper presents the possibility of simultaneously heterogenizing both oxidation and heterolysis reactions, from Cumene process, by catalysis over macroporous polymeric solids, containing -SO_3H and -SO_3 Met groups, where Met is Cu^{+}, Mn^{+2}, Co^{+2}, and Ni^{+2} cations.

В работе демонстрируется возможность одновременной гетерогенизации реакций окисления и кислотного гетеролиза в процессе Кумен катализом на макропористых синтетических катионитах, частично нейтрализованных катионами переменной валентности типа Cu^{+}, Mn^{2+}, Co^{+2} и Ni^{+2}.

Procedeul Cumen reprezintă încă principala tehnologie de fabricare a fenolului (circa 70% din producția mondială), intermediar de bază într-o serie de industrii organice de sinteză [1]. Procedeul constă, așa după cum se știe, din oxidarea cu aer a IPB la HCP, urmată de scindarea acidă, a acestuia din urmă, la Ph—OH și ACE. Produsele de reacție sînt apoi separate și purificate, iar IPB nereacționat este refolosit.

Dintre deficiențele acestui procedeu tehnologic, sînt semnalate, pe de o parte, schemele complicate de separare—purificare a Ph—OH, cuplate cu necesitatea valorificării ACE (excedentară pe piața mondială), iar pe de altă parte, cantitățile apreciabile de produse nedorite, cum sînt: DMFC, ACF, α-Mes etc. [1]. Pe lîngă diminuarea randamentului, produsele secundare amintite prezintă inconvenientul formării de rășini în etapele de separare—purificare. În același timp, utilizarea acidului sulfuric, drept catalizator al heterolizei HPC, aduce un plus de dificultăți tehnologice în acest procedeu, legate, în special, de coroziunea instalației și separarea catalizatorului din amestecul reactant.

Etapa de oxidare se poate realiza atît în prezența, cît și în absența inițiatorilor. Inițierea este practicabilă fie catalitic (în prezența unor combinații solubile de Mn, Co, Cu, Ni etc.), fie radicalic (prin adăugarea inițială a unor mici cantități de HPC sau de alt inițiator), fie combinat.

La inițierea radicalică sau combinată, prezența HPC în amestecul de reacție inițial duce la apariția radicalilor RO·, care formează produsul secundar DMFC [2—4].

Dr. ing. CORNELIA IDIȚOIU, ing. MARIA BURA și ing. CARPEN ALEXANDRESCU, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Acesta din urmă se deshidratează ulterior, rezultînd α-Mes, care prin polimerizare duce la formarea de rășini nedorite.

Inițierea catalitică formînd, prin ciclul redox al metalului, doar radicali R·, este preferată celei radicalice. Cu toate acestea, inițierea radicalică nu poate fi total exclusă, deoarece inițiatorul HPC este, în acest caz, chiar produsul de reacție al etapei de oxidare [2—4]. Pe de altă parte, prezența HCP, chiar în urme, nu poate fi complet înlăturată nici la cele mai atente purificări ale IPB [4].

Dacă mecanismul inițierii procesului de oxidare a IPB depinde de parametrii experimentali și de natura catalizatorului [2—4], mecanismul propagării lanțului este larg acceptat ca decurgînd după reacțiile (1)—(2) [2—7]:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \quad (1)$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \quad (2)$$

Deoarece ruperea legăturii R—H este de 10^6—10^8 ori mai lentă decît reacția lui R· cu oxigenul, reiese că reacția (2) poate reprezenta o treaptă limitativă importantă în procesul de oxidare [7].

Întreruperea lanțului este admisă să aibă loc conform următoarelor scheme [6]:

$$2\ ROO\cdot \longrightarrow 2\ RO\cdot + O_2 \quad (3)$$

$$RO\cdot \longrightarrow ACF + Me\cdot \quad (4)$$

$$O_2 + Me\cdot \longrightarrow MeOO\cdot \quad (5)$$

$$ROO\cdot + MeOO\cdot \longrightarrow AF + (ROOH \text{ sau } ROH) + O_2 \quad (6)$$

Din reacțiile (3)—(6) se constată că produsele secundare, sau precursorii lor radicalici se formează la concentrații mari de ROO· și RO· . Pe de altă parte, acumularea unor cantități importante de radi-

cali cumilperoxi şi cumiloxi este favorizată de concentraţii mari de ROOH (pe măsura avansării reacţiei de oxidare) şi de viteza redusă a reacţiei (2) faţă de (1).

Avîndu-se în vedere această complexitate de aspecte practice şi teoretice, precum şi avantajele eterogenizării catalizei omogene [8], în această lucrare vor fi testate posibilităţile de eterogenizare simultană a ambelor etape catalitice din procesul Cumen: oxidarea IPB şi heteroliza HCP rezultat. Dacă eterogenizarea scindării acide a HCP a fost amplu investigată în literatură [9—22], eterogenizarea oxidării catalitice şi, mai ales, a ambelor în acelaşi timp nu au fost tratate în literatura de specialitate. Din punct de vedere tehnologic, avantajul unei asemenea posibilităţi este evident, avînd în vedere că cele trei etape industriale: oxidarea, concentrarea şi scindarea acidă, se contopesc în una singură. Procesul eterogenizat poate fi redat în ansamblu prin următoarea succesiune de reacţii, care au loc într-o singură etapă tehnologică:

$$RH + O_2 \xrightarrow{Met^{n+}} ROOH \xrightarrow{H^+} Ph-OH + ACE \qquad (7)$$

Partea experimentală

Pentru realizarea reacţiilor (7) s-a utilizat o serie de catalizatori polimerici bifuncţionali ce conţin atît ioni metalici cu valenţă variabilă pentru iniţierea oxidării, cît şi grupe acide pentru cataliza heterolizei HCP format prin oxidare.

Prepararea catalizatorilor s-a făcut pornind de la cationitul sintetic macroporos Amberlyt-15 în forma acidă, procurat din import. Acesta a fost pretratat după cum urmează: sitare pe fracţiuni granulometrice, spălare cu Me—OH, spălare cu ACE şi apoi cu apă distilată, trecere în forma Na^+, spălare cu apă, trecere în forma H^+, spălare cu apă, uscare în aer. Probele de catalizatori cu diferite rapoarte H^+/Met^{n+} s-au obţinut prin echilibrarea granulelor, uscate în aer, cu soluţii apoase de cloruri metalice avînd concentraţii potrivite de acid clorhidric şi cloruri. Catalizatorii metalici utilizaţi au fost: Mn^{2+}; Co^{2+} şi Ni^{2+}. Datorită slabei solubilităţi în apă a Cu_2Cl_2, acesta s-a dizolvat într-o soluţie apoasă de clorură de amoniu, care a condus la formarea cationului solubil $[Cu(NH_3)_2]^+$, care a fost depus, prin schimb ionic, pe cationit. După încărcarea cu ioni metalici în proporţia dorită, granulele catalitice au fost spălate cu apă distilată pînă la absenţa ionului Cl^-, uscate în aer şi apoi deshidratate într-un pistol de vacuum Abderhalden [23], la temperatura de refluxare a toluenului.

Conţinutul de Met^{n+} în catalizatorii obţinuţi s-a estimat din aciditatea iniţială şi remanentă, în conformitate cu procedeele descrise în literatură [22, 24].

Suprafeţele specifice s-au determinat prin metoda adsorbţiei de azot la temperatura azotului lichid [25], cu ajutorul aparatului Sorptomatic 1800 (Carlo Erba). Calculul suprafeţelor s-a efectuat cu un calculator Hewlet Pakard 9810 cu periferice.

Reactivii utilizaţi pentru analize au fost purificaţi sau folosiţi ca atare, după cum urmează: a) HPC tehnic, cu un conţinut de circa 80%, produs de Combinatul Chimic Brazi, a fost purificat prin intermediul sării de sodiu [26] şi dozat iodometric [27]; b) IPB tehnic, de aceeaşi provenienţă, a fost spălat cu acid sulfuric concentrat, soluţie apoasă de carbonat de sodiu şi apă distilată, după care s-a uscat peste site moleculare şi clorură de magneziu anhidră şi s-a distilat; c) ACE de puritate p.a. a fost redistilată de pe carbonat de potasiu anhidru; d) Ph—OH de puritate p.a. a fost resublimat; e) ACF şi DMFC de puritate p.a. s-au folosit ca atare.

Testarea activităţii catalizatorilor obţinuţi s-a efectuat în instalaţia prezentată în figura 1.

Amestecul de reacţie măsurat (cu o compoziţie asemănătoare cu cea industrială), împreună cu o cantitate determinată de catalizator şi, eventual, de iniţiator se introduc în reactorul *1*, termostatat şi barbotat cu N_2 (uscat şi saturat cu IPB), pînă la atingerea temperaturii de reacţie. Întreruperea azotului şi conectarea aerului coincid cu începutul sintezei. Probele prelevate, la anumite intervale de timp, s-au analizat gaz-cromatografic, iar HPC s-a dozat şi iodometric [27]. Deoarece experimentele au decurs la temperaturi superioare celei de fierbere a acetonei — unul din produsele finale de reacţie —, pentru reţinerea ei, s-a introdus trapa *4* (fig. 1), răcită cu N_2 lichid. Probele colectate în trapa *4* au fost de asemenea analizate prin cromatografie de gaze. Condiţiile de reacţie pentru toate experimentele analizate în această lucrare sînt prezentate în tabelul 1.

Metoda gaz-cromatografică de analiză, bazată în mare parte pe datele din literatură [28—29], este expusă mai detaliat în lucrarea [30].

Cromatograma unui amestec-standard din reactor este prezentată în figura 2.

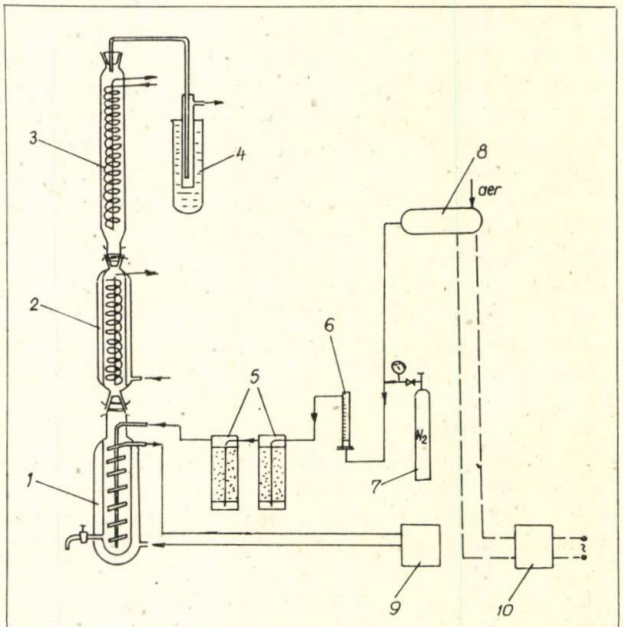


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator:
1 — reactor din sticlă pyrex prevăzut cu manta şi serpentină de termostatare, tub barbotor pentru azot sau aer şi robinet pentru probe; *2* şi *3* — refrigerente; *4* — trapă de răcire cu azot lichid; *5* — turnuri de uscare a gazelor; *6* — rotametru; *7* — butelie cu azot; *8* — sursa pentru aer (turbină); *9* — termostat; *10* — autotransformator pentru reglarea debitului de aer.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CONDIȚII EXPERIMENTALE, UTILIZATE ÎN ÎNCERCĂRILE DE ETEROGENIZARE SIMULTANĂ A REACȚIILOR CATALITICE, DIN PROCESUL CUMEN

Sinteza Nr.	Catalizator				Temp. de reacție, °C	Debitul de aer, $l \cdot h^{-1}$	Amestecul inițial de reacție					
	forma ionică	cantitate, g	$10^3 \cdot C^0_{Met^{n+}}$, vali $\cdot l^{-1}$	$10^3 \cdot C^0_{H^+}$, vali $\cdot l^{-1}$			volum, cm^3	C^0_{IPB}, mol $\cdot l^{-1}$	C^0_{HPC} (C^0_I), mol $\cdot l^{-1}$	C^0_{Ph-OH}, mol $\cdot l^{-1}$	C_{DMFC}, mol $\cdot l^{-1}$	C^0_{ACF}, mol $\cdot l^{-1}$
1	—	—	—	—	120	100	50	5,845	0,468	0,425	0,601	0,205
2	$H^+ \cdots Cu^+$	0,012	0,258	0,765	120	100	50	5,592	0,235	0,427	0,572	0,201
3	$H^+ \cdots Cu^+$	0,010	0,221	2,886	120	100	50	5,866	0,200	0,427	0,628	0,276
	H^+	0,024										
4	$H^+ \cdots Cu^+$	1,273	29,665	87,749	120	50	50	5,832	0,174	0,428	0,642	0,335
5	$H^+ \cdots Ni^{2+}$	0,036	0,559	1,642	120	100	75	5,806	0,236	0,477	0,547	0,378
6	$H^+ \cdots Ni^{2+}$	0,037	0,857	5,680	120	100	50	5,866	0,200	0,427	0,628	0,276
	H^+	0,034										
7	$H^+ \cdots Ni^{2+} \cdots Na^+$	2,269	75,907Ni 208,742Na	14,248	80	80	35	5,920	0,176	0,432	0,647	0,304
8	$H^+ \cdots Co^{2+}$	0,010	0,157	1,751	120	100	75	5,650	0,236	0,640	0,732	0,202
	H^+	0,011										
9	$H^+ \cdots Co^{2+}$	0,005	0,082	0,397	120	100	75	5,630	0,250	0,640	0,732	0,202
10	$H^+ \cdots Mn^{2+}$	0,010	0,260	0,652	120	100	50	5,090	0,239	0,889	1,045	0,303
11	$H^+ \cdots Mn^{2+}$	0,010	0,266	1,698	120	100	50	5,344	0,238	0,916	0,747	0,340
	H^+	0,011										

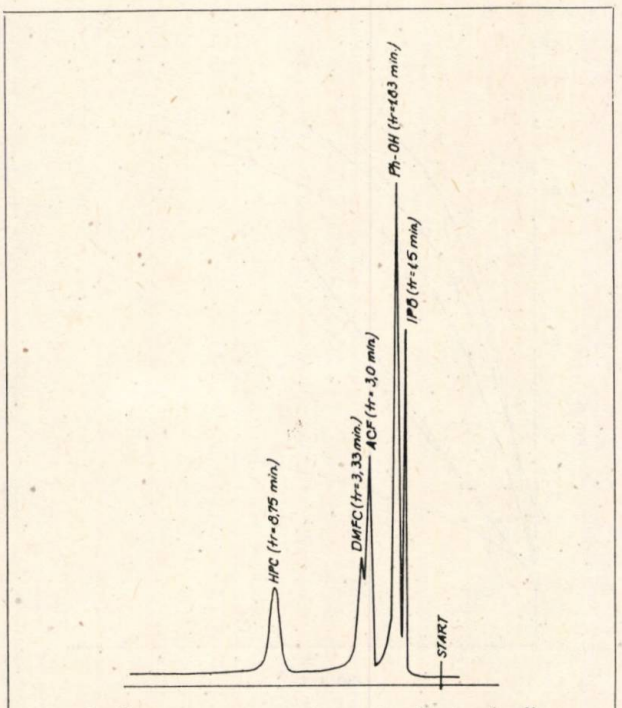


Fig. 2. Cromatograma unui amestec de standardizare, a componenților din reactor.

Analiza gaz-cromatografică a lichidului colectat în trapa de răcire *4* din figura 1 s-a realizat pe o coloană de oțel inoxidabil cu dimensiunile: lungime—2 m, diametru interior—4 mm; umplutura: Porapak Q de 80—100 mesh. S-a utilizat drept gaz purtător azotul, detector de conductibilitate termică și operare izotermă. Probele din trapa *4* au conținut cu preponderență ACE, mici cantități de apă, IPB, ACF și DMFC.

Analizele cantitative au fost efectuate prin metoda adaosurilor-standard [31]. Evaluarea compoziției amestecului de reacție, la un moment dat, s-a făcut ținînd seamă atît de cromatogramele lichidului din reactor, cît și ale celui din trapa *4*. La calculul concentrațiilor molare s-a avut în vedere și variația densității amestecului reactant în funcție de compoziție.

Rezultate și discuții

Toți catalizatorii utilizați în aceste încercări experimentale au fost caracterizați: granulometric, suprafață specifică, aciditate și conținut de metal. Aceste proprietăți sînt prezentate în tabelul 2.

Se constată că prin înlocuirea parțială a protonilor cationitului Amberlyt-15 cu ioni metalici, are loc o diminuare a suprafeței specifice inițiale, cu atît mai pronunțată cu cît concentrația de metal este

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE CATALIZATORILOR POLIMERICI BIFUNCȚIONALI

Forma ionică a catalizatorului	Diametrul mediu al granulelor de catalizator, mm	Conținut de H^+, mvali·g^{-1}	Conținut de Met^{n+}, mvali·g^{-1}	Suprafață specifică, $m^2 \cdot g^{-1}$
H^+	0,284—0,417	4,612	—	41,4
$H^+ \cdots Co^{2+}$	0,284—0,417	3,815	0,797	29,0
$H^+ \cdots Ni^{2+}$	0,284—0,417	3,440	1,171	30,0
$H^+ \cdots Cu^+$	0,284—0,417	3,447	1,163	38,7
$H^+ \cdots Mn^{2+}$	0,284—0,417	3,294	1,317	32,0

mai mare (Cu^+ și Mn^{2+}). Pe de altă parte, la un conținut de metal comparabil, reducerea suprafeței este cu atît mai accentuată, cu cît raza cationilor metalici corespunzători este mai mică (Cu^+—0,96 Å; Mn^{2+} — 0,80 Å; Ca^{2+} — 0,72 Å; Ni^{2+} — 0,69 Å [32]).

Avîndu-se în vedere că posibilitatea eterogenizării simultane a reacțiilor catalitice de oxidare și heteroliză în procesul Cumen este interesantă, în primul rînd, ca avantaj tehnologic potențial, încercările experimentale au fost efectuate cu amestecuri de reacție inițiale care se apropie de compoziția IPB tehnic utilizat industrial (tabelul 1). În asemenea condiții de reacție complexe, evoluția compoziției amestecului reactant în timp, la aceeași temperatură și debit de aer, dar cu diferite sisteme catalitice, este cel mai bine redată de curbele integrale concentrație—timp ale diferiților componenți din amestec. Aceste curbe pentru reactantul principal IPB, produsul de reacție Ph—OH, intermediarul din reacția (7) HPC, ca și pentru produsul secundar DMFC sînt prezentate în figurile 3—8.

Se menționează că numerele atașate curbelor din aceste figuri, sînt aceleași cu numerele corespunzătoare sintezelor din tabelul 1, iar experimentele la care se referă curbele din figurile 3—8 sînt executate în condițiile corespunzătoare din tabelul 1.

O primă remarcă ce se desprinde, din evoluția concentrației IPB, pentru cîteva sinteze reprezentative, ilustrate în figura 3, este aceea că introducerea catalizatorilor în sistemul reactant a accelerat consumul IPB, comparativ cu sinteza *1* lipsită de catalizatori. O altă constatare ce reiese din figura 3 se referă la dependența consumului IPB, de raportul $C_{H^+}/C_{Met^{n+}}$, pentru sisteme catalitice ale aceluiași cation metalic. Astfel comparînd curbele *2* cu *3* și

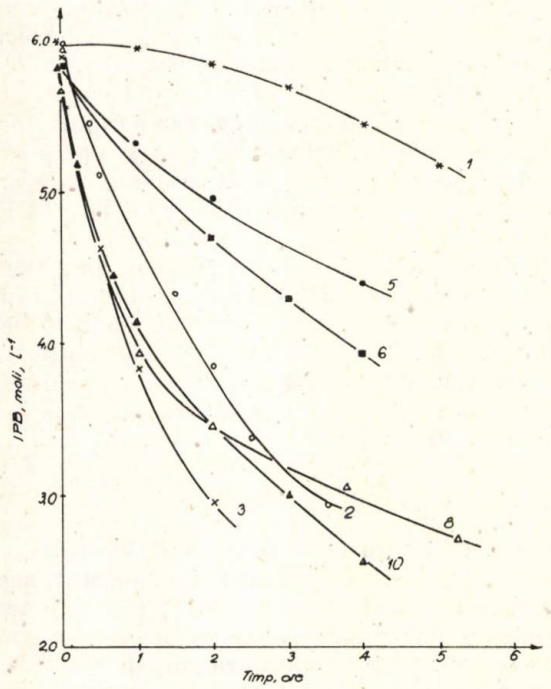


Fig. 3. Curbe concentrație — timp pentru consum al IPB, în cazul cîtorva sinteze reprezentative.

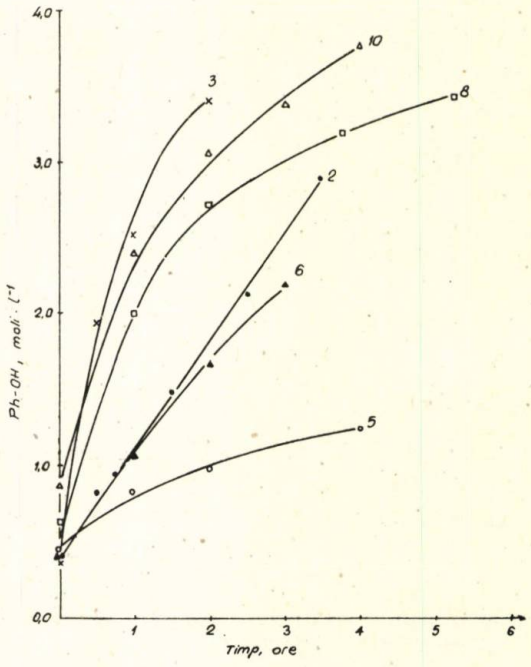


Fig. 4. Variația concentrației Ph—OH, în amestecul reactant, pentru sintezele 2, 3, 5, 6, 8, 10, din tabelul 1.

5 cu 6, se observă că amplificarea raportului amintit duce la creşterea vitezei de consum a IPB. Pe de altă parte, analizînd şi comparînd curbele corespunzătoare sistemelor catalitice ale diferiţilor cationi, nu se poate trage o concluzie definitivă referitoare la ordinea activităţii cationilor metalici din catalizatori, întrucît cantităţile globale şi raportul $C_{H^+}/C_{Met}n^+$, al acestora, diferă. Se pare, totuşi, că cel mai puţin activ este cationul Ni^{2+}.

Constatări similare, referitoare la influenţa naturii şi concentraţiei catalizatorilor asupra vitezei globale de reacţie, se desprind şi din curbele evoluţiei concentraţiei Ph—OH, prezentate în figura 4. Comparînd curbele de consum al IPB, cu cele de creştere a concentraţiei de Ph—OH, se observă că, în toate cazurile cînd s-au utilizat catalizatorii bifuncţionali de eterogenizare, dispariţia IPB din amestecul reactant se face, preponderent, pe seama apariţiei Ph—OH,

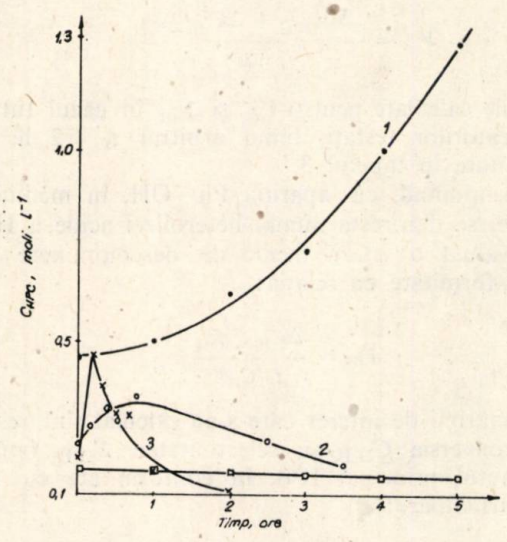


Fig. 5. Evoluţia în timp, a concentraţiei HPC, pentru sintezele 1—4, din tabelul 1.

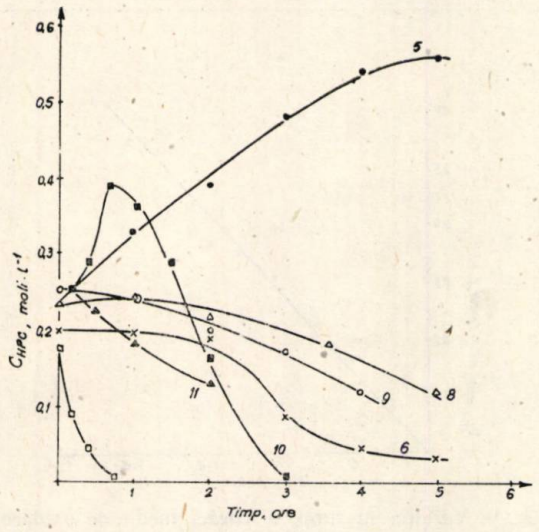


Fig. 6. Evoluţia în timp, a concentraţiei HPC, pentru sintezele 5—11, din tabelul 1.

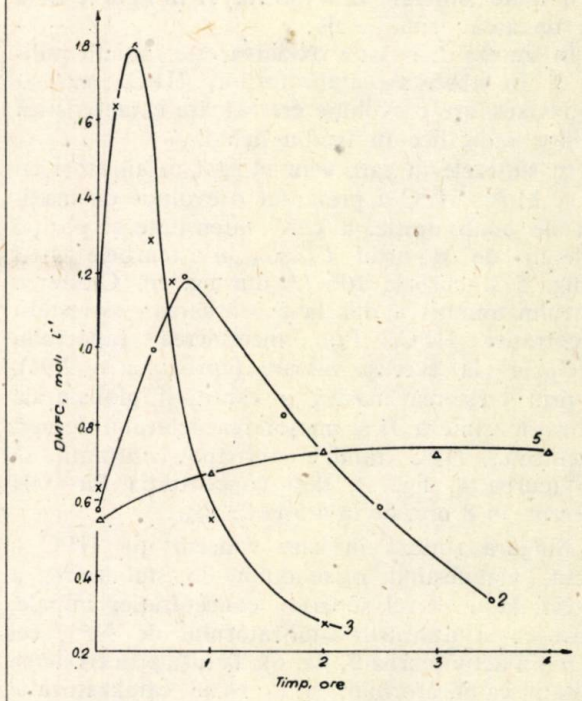


Fig. 7. Variaţia în timp a concentraţiei produsului secundar DMFC, pentru sintezele 2, 3 şi 5, din tabelul 1.

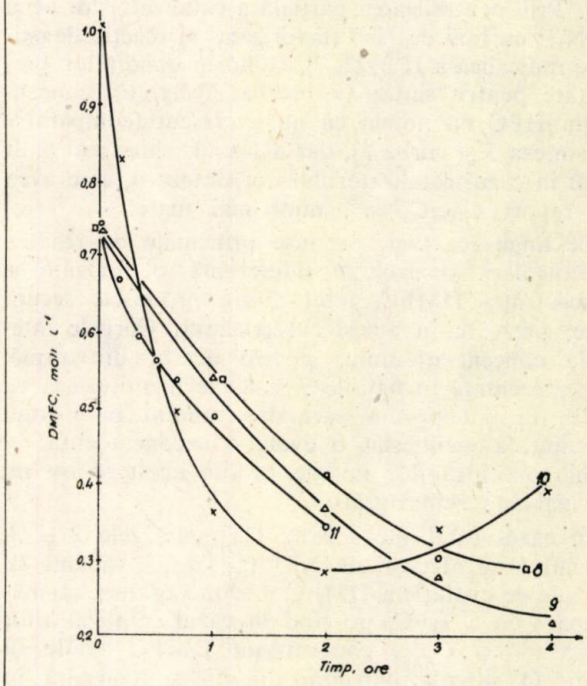


Fig. 8. Curbe concentraţie — timp, pentru produsul secundar DMFC, în cazul sintezelor 8—11, din tabelul 1.

aşa cum s-a presupus iniţial, şi nu pe seama creşterii concentraţiei HPC, ca în cazul sintezei *1*, lipsită de catalizatori (curba *1*, fig. 5). Se menţionează că acetona, rezultată echimolecular cu fenolul în conformitate cu schema *7*, prezentînd aceeaşi evoluţie concentraţie-timp cu Ph—OH, nu a mai fost reprezentată grafic.

Din curbele de concentrație a HPC, prezentate pentru toate sintezele din tabelul 1, în figurile 5 și 6, se remarcă următoarele:

1. În sinteza *1*, în care oxidarea este inițiată radicalic și în absența catalizatorilor, HPC, rezultat prin oxidare, are o evoluție crescătoare caracteristică reacțiilor radicalice în mediu lichid.

2. În sintezele în care s-au utilizat catalizatori cu Cu^{+} și Mn^{2+}, HPC a prezentat o evoluție cu maximum de concentrație, a cărei intensitate și poziție au depins de raportul $C_{H^+}/C_{Met}n^{+}$ (curbele *2—3* din fig. 5 și curbele *10—11* din fig. 6). Creșterea raportului amintit a dus la accentuarea descreșterii concentrației HPC. Prin menținerea raportului $C_{H^+}/C_{Met}n^{+}$ la aceeași valoare (aproximativ 2,96), dar prin creșterea masivă a cantității globale de catalizator (sinteza *4*) și micșorarea debitului de aer, concentrația HPC rămîne aproape constantă în timp (curba *4*, fig. 5), deși concentrația Ph—OH a crescut, în 8 ore, de la 4,5 la 29,6%.

3. Singura sinteză în care concentrația HPC a crescut, manifestînd o tendință de stabilizare, a acesteia, la un nivel superior concentrației inițiale, a fost cazul utilizării catalizatorului de Ni^{2+}, cel mai puțin activ (curba *5*, fig. 6). Totuși, prin creșterea acidității catalizatorului, și în cazul catalizatorului de Ni^{2+} (cruba *6*, fig. 6), concentrația HPC tinde să se stabilizeze la o concentrație net inferioară celei inițiale.

4. Prin neutralizarea parțială a catalizatorilor acizi de Ni^{2+} cu ioni de Na^{+} (favorizanți ai reacției de oxidare radicalică a IPB) [1, 7], conform condițiilor prezentate pentru sinteza *7* (curba *7*, fig. 6), concentrația HPC nu numai că nu a crescut (comparativ cu sinteza *5* și curba *5*), dar a scăzut, chiar mai mult decît în cazul catalizatorului din sinteza *6*, care avea un raport $C_{H^+}/C_{Met}n^{+}$, mult mai mare.

Pe lîngă reactant, produse principale de reacție, intermediari, o evoluție interesantă o prezintă și concentrația DMFC, unul dintre produsele secundare, prezente în amestecul reactant. Curbele integrale concentrație-timp, pentru acesta din urmă, sînt prezentate în figurile 7 și 8. Se menționează că ACF, un alt produs secundar prezent în mediul reactant, a manifestat o evoluție neconcludentă, în jurul concentrațiilor inițiale, și din acest motiv nu s-a mai reprezentat grafic.

În cazul catalizatorilor de Cu^{+} (sintezele *2* și *3*, tabelul 1) și al celui de Ni^{2+} (sinteza *5*, tabelul 1), curbele de evoluție a DMFC prezintă o alură asemănătoare cu a HPC, pe cînd în cazul catalizatorilor cu Mn^{2+} și Co^{2+}, concentrația DMFC scade în timp. O situație oarecum diferită se constată în cazul sintezei 10 (curba *10*, fig. 8), cînd, plecîndu-se de la o concentrație inițială a DMFC sensibil mai mare decît în restul sintezelor, evoluția acestuia prezintă un minim, după care începe din nou să crească.

Pentru a avea unele aprecieri cantitative asupra sistemelor catalitice testate, s-a încercat o separare a contribuției, în viteza globală de oxidare, a inițierii catalitice și a celei radicalice. În acest scop s-a efectuat sinteza de referință (nr. 1, tabelul 1) în prezență de inițiator radicalic (HCP) și în absență totală de catalizator. Din curba *1*, figura 5, s-a calculat o viteză medie de oxidare, prin inițiere radicalică V_{or}, cu ajutorul relației:

$$V_{or} = \frac{\Delta C^{i}_{HPC}}{C^{0}_{I} \cdot t_i} \qquad (8)$$

Reprezentînd grafic variația lui V_{or} în funcție de timp, s-a obținut o dreaptă cu panta 0,075, care trece prin origine (fig. 9). Pentru restul sintezelor, lucrînd (cu două excepții) în condiții de temperatură și debit de aer identice cu sinteza 1, dar cu inițiere mixtă (catalitică și radicalică), s-a putut aprecia viteza medie de oxidare prin inițiere catalitică V_{oc}, din diferența vitezei de oxidare globale și parametrul V_{or}, la un timp mediu, ales, de 2 ore. Ținînd seamă de caracterul bifuncțional al catalizatorilor utilizați în procesul de ansamblu (7), precum și de faptul că IPB se transformă echimolecular în HPC și apoi în Ph—OH, viteza globală de oxidare V_{ox} s-a calculat cu relația:

$$V_{ox} = \frac{\Delta C^{i}_{HPC} + \Delta C^{i}_{Ph-OH}}{t_i} \qquad (9)$$

Valorile calculate pentru V_{oc} și V_{or} în cazul tuturor catalizatorilor testați, luînd arbitrar $t_i = 2$ h, sînt prezentate în tabelul 3.

Presupunînd că apariția Ph—OH, în mediul de reacție, se datorește numai heterolizei acide a HPC, s-a evaluat o viteză medie de descompunere V_{ds}, în conformitate cu relația:

$$V_{ds} = \frac{\Delta C^{i}_{Ph-OH}}{t_i \cdot C_{H^+}} \qquad (10)$$

Alte mărimi de interes care s-au calculat sînt, respectiv, conversia C_{IPB} și, selectivitatea S_{IPB} față de reactantul principal IPB, în conformitate cu relațiile următoare:

$$C_{IPB} = \frac{-\Delta C^{i}_{IPB}}{C^{0}_{IPB}} \cdot 100 \qquad (11)$$

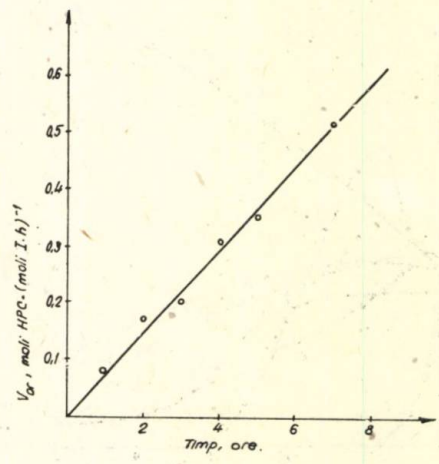


Fig. 9. Variația în timp, a vitezei medii de oxidare prin inițiere radicalică V_{or}, în condițiile sintezei 1, din tabelul 1.

Tabelul 3

REZULTATE COMPARATIVE, PRIVIND ETEROGENIZAREA SIMULTANĂ A REACŢIILOR DE OXIDARE ŞI HETEROLIZĂ DIN PROCESUL CUMEN, PRIN CATALIZĂ PE RĂŞINI MACROPOROASE ÎN FORMA IONICĂ H+ ... Met.$^{n+}$

Sinteza nr.	Viteză medie de oxidare după 2 h		Viteză medie de heteroliză după 2 h	C_{IPB}		S_{IPB}		Timpul de reacţie,
	V_{oc}, moli·(vali·Met·h)$^{-1}$	V_{or}, moli·(moli·I·h)$^{-1}$	V_{ds} moli·(vali H+·h)$^{1-}$	după 2 h, %	finală, %	după 2 h, %	finală, %	h
1	—	0,15	—	—	54,1	—	64,7	7,0
2	3346,9	0,15	1133,7	39,6	50,3	72,8	83,0	3,5
3	6359,7	0,15	515,9	49,6	49,6	98,7	98,7	2,0
4	6,6*	0,58*	3,4*	—	40,0	—	100,5	8,0
5	538,8	0,15	155,3	14,4	24,1	80,1	78,4	5,0
6	923,0	0,15	149,9	25,5	26,6	106,4	103,6	3,0
7	9,4	0,15	57,8	24,0	27,4	103,7	105,6	3,0
8	6344,6	0,15	589,1	38,2	51,7	94,5	91,4	5,0
9	8212,6	0,15	1807,3	24,5	24,5	104,1	113,3	4,0
10	2838,0	0,15	1243,0	17,5	49,9	182,2	114,5	4,0
11	3735,0	0,15	630,7	36,4	36,4	105,8	105,8	2,0

* Valori medii calculate din analizele iniţiale şi finale ale sintezei.

$$S_{IPB} = \frac{\Delta C^{i}_{HPC} + \Delta C^{i}_{Ph-OH}}{-\Delta C^{i}_{IPB}} \cdot 100 \qquad (12)$$

Valorile conversiei şi selectivităţii sînt de asemenea prezentate în tabelul 3.

Analizînd rezultatele din acest tabel, se constată că vitezele medii, atît de oxidare, cît şi de heteroliză, cele mai mari, s-au obţinut în sintezele care au utilizat cantităţi mici de catalizator (sintezele 2, 3, 8, 9, 10, 11). Avîndu-se în vedere că aceste viteze se referă la echivalentul de metal sau proton conţinut în catalizatori, rezultă, la o primă vedere, o utilizare incompletă a catalizatorilor şi cu atît mai redusă, cu cît cantitatea de catalizator introdusă este mai mare. Ca o primă concluzie practică ar fi aceea a utilizării unor cantităţi mici de catalizatori, care nu pot fi, însă, reduse oricît de mult, dacă dorim să atingem conversii rezonabile, în timpi utili. Se pare că utilizarea unor cantităţi optime, cuprinse între 0,2 şi 0,6 g/l, şi a unui raport $C_{H}{}^{+}/C_{Met}{}^{n+}$ cu valori aproximative între 3 şi 13 duce la conversiile cele mai ridicate, după două ore de reacţie. În general, creşterea raportului amintit, pentru catalizatorii conţinînd acelaşi cation, a mărit conversia în fiecare caz.

Pe baza datelor din tabelul 3, se poate face o ierarhizare a activităţii catalizatorilor în funcţie de natura cationilor, ţinînd seamă fie de vitezele medii, fie de conversia după 2 ore de reacţie.

Un parametru deosebit de important tehnologic, în special în cazul reacţiilor radicalice puţin specifice, îl reprezintă selectivitatea sistemului catalitic ales, pentru produsele dorite. O creştere de selectivitate este de multe ori preferată, chiar unei creşteri a conversiei [4]. Din acest punct de vedere se constată că, în toate sistemele catalitice încercate, selectivitatea definită cu relaţia (12) este superioară sintezei *1*, necatalitice. O explicaţie suplimentară privind selectivitatea o necesită valorile care depăşesc 100% pentru sistemele catalitice testate. Dacă se are în vedere afirmaţia din literatură [4, 33], că autooxidarea hidrocarburilor în fază lichidă prin iniţiere catalitică cu metale de valenţă variabilă, după stadiile iniţiale, poate fi considerată drept o cooxidare a acestora cu aldehide, alcooli, cetone, acizi carboxilici etc., este destul de probabil ca şi în sistemele catalitice eterogene ale autorilor să se fi întîmplat acelaşi lucru. În plus, dacă se ţine seamă de curbele descrescătoare ale DMFC din figura 8, precum şi de alura de minim a curbei *10* din aceeaşi figură, corelate cu variaţia selectivităţii în sinteza *10* după 2 şi 4 ore, se poate presupune că, alături de IPB, catalizatorii utilizaţi facilitează şi oxidarea DMFC, tot la HPC, ducînd în final la creşterea concentraţiei Ph—OH. Se poate presupune că modul de calcul al selectivităţii, care se referă doar la oxidarea reactantului principal IPB, şi nu ţine seamă de o posibilă cooxidare a produselor secundare, este responsabilă de valorile supraunitare trecute în tabelul 3. Oricum, şi acest ultim fapt reprezintă un punct cîştigat, care pledează suplimentar pentru o posibilă utilizare a

unor astfel de sisteme catalitice, pentru procesul Cumen.

Notații

C_{H^+}	— concentrația medie a protonilor catalizatorului, în amestecul de reacție, presupunîndu-i de accesibilitate egală pentru fiecare substrat.
$C_{Met^{n+}}$	— concentrația medie a ionilor metalici ai catalizatorului, în amestecul reactant.
ΔC	— variația concentrației molare la un moment dat, față de cea inițială, cu semn pozitiv, pentru produse și negativ, pentru reactanți.
C^0	— concentrația inițială.
HPC(ROOH)	— hidroperoxid de cumen
IPB(RH)	— izopropilbenzen
DMFC(ROH)	— dimetilfenilcarbinol
ACF	— acetofenonă
Ph—OH	— fenol
ACE	— acetonă
Me	— metil
α —Mes	— α-metilstiren
MeOH	— metanol
AF	— aldehidă formică
Met^{n+1}	— ion metalic cu valența n^+
I	— inițiator radicalic (în cazul de față HPC)
R·, RO·, ROO·	— radicali: cumil, cumiloxi, respectiv cumilperoxi
t; tr; h	— timp, timp de retenție, respectiv oră
V_{oc}	— viteză medie de oxidare prin inițiere catalitică
V_{or}	— viteză medie de oxidare prin inițiere radicalică
V_{ox}	— viteză globală de oxidare.
V_{ds}	— viteză medie de descompunere acidă a HPC
C_{IPB}	— conversie față de IPB
S_{IPB}	— selectivitate față de IPB

Bibliografie

1. SUCIU, G. C. și TUNESCU, R. C., „Ingineria prelucrării hidrocarburilor", **2**, Ed. Tehnică, București, 1975, p. 473.
2. SAMPSON, J. R., Chem. And Ind., **2**, 1975, p. 147.
3. HIATT, R., MILL, T. și MAYO, F. R., J. Org. Chem., **33**, nr. 4, 1968, p. 1416.
4. SCHELDON, R. A. și KOCHI, J. K., Oxidation and Combustion Revs., **5**, 1973, p. 135.
5. HENDRY, D. G., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 5433.
6. TRAYLOR, J. G. și RUSSEL, C. A., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 3698.
7. SWERN, D. (Ed.). „Organic Peroxides", **1**, Wiley, N.Y., 1970, p. 15.
8. BAIALAR, J. C., Catalysis Rev. Sci. Eng., **10**, nr. 1, 1974, p. 17.
9. LESZCZYNSKI, Z. și TRESZCZANOVICZ, E. Przemysl. Chem., **36**, 1957, p. 664.
10. KOLMAROV, A. O., MJASNIKOVA, I. A., BAREMBAUM, A. M., GOLICINA, N. A. și ISMAILOVA, I. S. Trudy Po Khim. i. Khim. Technol., **1**, 1958, p. 43.
11. SLJAPNIKOV, JU. A. și ȘUȘUNOV, V. A. Trudy Po Khim. i Khim. Technol. Gorki, 1959, p. 13.
12. ȘUȘUNOV, V. A., IABLOKOV, V. A. și KOLMAROV, A. O., Trudy Po Kim. i. Khim. Technol. Gorki, 1959, p. 24.
13. IABLOKOV, V. A., ȘUȘUNOV, V. A. și KOLMAROV, A. O., Trudy Po Khim. i. Khim. Technol., **2**, 1959, p. 24.
14. ȘUȘUNOV, V. A., IABLOKOV, V. A. și IABLOKOVA, N. K., Trudy Po Khim. i. Khim. Technol., **4**, 1961, p. 441.
15. RAZUVAEV, G. A., ȘUȘUNOV, V. A. și IABLOKOV, V. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **139**, 1961, p. 1128.
16. TEICHERT, I., LESZCZYNSKI, Z. și RADONIEWICZ, H., Brevet Polonia, **42 393**, 1959, Chem. Abstr., **55**, 1961, 7357 t.
17. VODNAR, I., KULCSAR, G., TOTH, E. și PLEȘA, G., Rev. Chim. (București), **19**, 1968, p. 1201.
18. VODNAR, I., Rev. Chim. (București), **19**, 1968, p. 533.
19. VODNAR, I., Rev. Chim., (București), **21**, 1970, p. 549.
20. IDIȚOIU, C. și MILITARU, C., Anal. Univ. Timișoara, Ser. Fiz. Chim., **X-2**, 1972, p. 11.
21. HORESCU, I. și IDIȚOIU, C., Rev. Chim. (București), **27**, 1976, p. 578.
22. IDIȚOIU, C., SEGAL, E. și GATES, B. C., J. Catalysis, **54**, 1978, p. 442.
23. POGANY, I. și BANCIU, M., „Tehnică experimentală în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977, p. 167.
24. FISCHER, S. și KUNIN, R., Analyt. Chem. **27**, 1955, p. 1191.
25. ANDERSON, R. P. (ed.), „Experimental Methods in Catalysis Research" Academic Press, New York, 1968, p. 70.
26. IDIȚOIU, C. și AIKENS, D. Rev. Roum. Chim., **23**, 1978, p. 959.
27. ARMSTRONG, C. P., HALL, R. H. și QUIN, D.C., J. Chem. Soc., 1950, p. 666.
28. RUBAN, R. P. și KOROL, N. A., Zavodskaja Lab., **37**, 1971, p. 772.
29. ČERVEN, L., MARHOL, A. și KUZICE, V., J. Chromatog., **74**, 1972, p. 74.
30. IDIȚOIU, C., „Teză de doctorat", Institutul Politehnic-București, 1979, p. 95.
31. DEBBRECHT, F. J. „Modern Practice of Gas Chromatography", Ed. CREB, R. L., WILEY, New York, 1977, cap. 4, partea a II-a, Quantitative Analysis.
32. NENIȚESCU, C. D., „Chimie Generală", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979, p. 181.
33. ROUCHAUD, J., Bull. Soc. Chim. Belges, **75**, 1966, p. 744.

Intrat în redacție: 9.IX.1982

brevete

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA ACIDULUI ASCORBIC

Brevet R.S.R. nr. 79090

Invenția se referă la un procedeu pentru purificarea acidului ascorbic prin recristalizarea din apă, în prezența cărbunelui activ.

Procedeul conform invenției folosește pentru purificarea acidului ascorbic, acetona, ca agent de spălare și uscare a cristalelor. Apele—mume se concentrează în prezența cărbunelui activ.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea de acid ascorbic farmaceutic;
— folosește materii prime ușor accesibile;
— reduce temperaturile și durata operației de prelucrare;
— determină creșterea proporției de cristale și a eficienței operațiilor de recuperare a acidului ascorbic din apele — mume rezultate din filtrarea și spălarea cristalelor și din cărbunele uzat.

Dosar nr. 100295 Int. Cl.[3]: CO7D 307/62
Data înregistrării: 26.02.1980 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 30.06.1982 Medicamente, București

MIRCEA IOVU
BURHAN AL KAPHAPH
MUZAFFAR IQBAL

Sinteza N,N′-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor

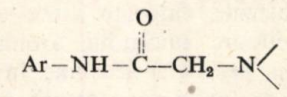
C.Z.: 547.553.1

Au fost sintetizate noi N,N'-bis(aminoacetil)-o-fenilendiamine prin condensarea N,N'-bis(cloracetil)-o-fenilendiaminei cu amine secundare, ca: dipropilamina, pirolidina, 2-, 3- și 4-piperidina, hexametilenimina, morfolina, 2,5-dimetilmorfolina și fenilpiperazina, în scopul obținerii unor compuși cu acțiune anestezică. Structura moleculară a noilor compuși a fost verificată folosind spectrometria de excitație electronică, de rotație—vibrație și de rezonanță magnetică protonică. Comportarea la încălzire a noilor N,N'-bis(aminoacetil)-o-fenilendiamine a fost pusă în evidență cu ajutorul analizei termogravimetrice.

Some new N,N'-bis(aminoacetyl)-o-phenylendiamines were synthesized by the condensation of N,N'-bis(aminoacetyl)-o-phenylendiamine with secondary amines, such as dipropylamine, pyrolidine, 2-,3- and 4-piperidine hexamethylenimine, morpholine, 2,6-dimethylmorpholine and phenylpiperazine, in order to obtain compounds with anestezic action. The molecular structure of the new compounds was proved by electronic excitation, rotation-vibration and protonic magnetic resonance spectrometries. The behaviour at heat of the new N,N'-bis(aminoacetyl)-o-phenylendiamines was evidenced by means of thermogravimetric analysis.

С целью получения соединений анестезирующего действия были синтезированы новые N,N'-бис(аминоацетил)-о-фенилендиамины конденсацией N,N'-бис(хлорацетил)-о-фени лендиамина со вторичными аминами, такими как: дипропиламин, пирролидин, 2-, 3- и 4-пиперидин, гексаметиленимин, морфолин, 2,6-диметилморфолин и фенилпиперазин. Молекулярная структура новых соединений проверялась с помощью спектрометрии электронного возбуждения, ротационо-колебательной спектрометрии и спектрометрии протонного магнитного резонанса. С помощью термогравиметрического анализа было изучено проведение новых N,N'-бис(аминоацетил)-о-фенилдиаминов при нагревании.

Numărul mare de aminoacetarilide sintetizate, cu formulă generală:



în care Ar este fenil, crezil, xilil etc., care au acțiune anestezică, dintre care multe au intrat în terapeutică ca 2-(dietilamino)-N-(2,6-dimetilfenil)acetamida [1, 2], 2-(dietilamino)-N-(2,4,6-trimetilfenil)acetamida [1] etc. au determinat sintetizarea unor N,N′-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiamine.

Acțiunea anestezică a fost atribuită de L ö f g r e n [3] existenței în molecula aminoacetarilidelor a unui centru liposolubil constituit din radicalul aril și a unui centru hidrofil constituit din grupa amină, între care există o grupă amidă. Acest sistem se află o singură dată în compușii cu acțiune anestezică din această grupă. Dacă sistemul Ar—grupă amidă—grupă amină este responsabil de acțiune anestezică, atunci moleculele avînd acest sistem de două ori vor avea acțiune anestezică. Într-adevăr, N,N′-bis(izobutilaminoacetil)-*o*-fenilendiamina [4], are acțiune anestezică.

În scopul folosirii lor la obținerea unor compuși cu acțiune curarizantă au fost sintetizate bis(dietilaminoacetil)-fenilendiaminele și bis(N-piperidinoacetil)-fenilendiaminele [5]. Cele două grupe de compuși nu au fost testate pentru acțiune anestezică.

Întrucît proprietățile anestezice pot fi influențate mult de natura radicalilor legați de azotul aminic, iar, pe de altă parte, poziția reciprocă a grupelor amidă de pe nucleul benzenic poate și ea modifica proprietățile aminoacetarilidelor, s-a considerat utilă sintetizarea de aminoacetarilide plecînd de la amine diferite și de la cei trei izomeri ai fenilendiaminei. Dintre aminele secundare au fost alese unele aciclice

Prof. dr. doc. MIRCEA IOVU și BURHAN AL KAPHAPH, Institutul de Medicină și Farmacie-București. Facultatea de Farmacie.
MUZAFFAR IQBAL, Case Western Reserve University, Cleveland, S.U.A.

cu masă moleculară mică, ca propilamina, şi, mai ales, heterociclice, ca pirolidina, piperidina, 2-, 3- şi 4-metilpiperidina, hexametilenimina, morfolina, 2,6-dimetilmorfolina şi fenilpiperazina.

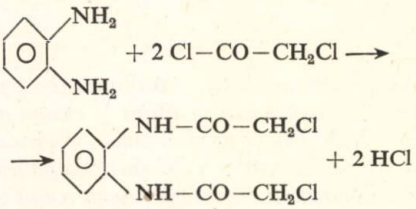
1. Sinteza N,N'-bis(aminoacetil)-o-fenilendiaminelor

Dintre căile cunoscute pentru sinteza aminoacetarilidelor, pentru obţinerea N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor s-a ales metoda condensării cloracetilamidelor cu aminele secundare.

Materia primă, bis(cloracetil-*o*-fenilendiamina, a fost obţinută prin tratarea *o*-fenilendiaminei cu clorură de cloracetil în exces.

Bis(cloracetil)-*o*-fenilendiamina a mai fost obţinută de către Pfeiffer şi Saure [6], Everett şi Ross [7], Arora, Gupta şi Gaind [8] şi de către Gheorghe şi Schell [5].

Se constată faptul că Gheorghe şi Schell [5] tratează fenilendiaminele cu clorură de cloracetil în benzen, la rapoarte moleculare de 0,0925 şi 0,221, fără a adăuga o bază care să neutralizeze acidul clorhidric rezultat din reacţie:

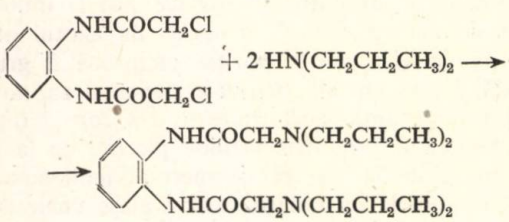


Pentru obţinerea monocloracetarilidelor, ca: N-dietilaminoacetil-2,6-dimetilanilina (xilina), se foloseşte fie carbonatul de sodiu ca în metoda Büchi [9], fie acetatul de sodiu, ca în metoda Löfgren [10].

O altă cale de obţinere a bis(cloracetil)fenilendiaminelor [7] nu este recomandabilă, întrucît foloseşte acetilcloracetanhidrida, care se obţine, la rîndul ei, prin adiţia acidului monocloracetic la cetenă, dificil de obţinut şi folosit în condiţii de laborator.

Bis(cloracetil)-*o*-fenilendiamina este caracterizată în literatură numai prin temperatura de topire. Nu sînt menţionate caracterizări spectrale. Întrucît spectrul în IR al bis(-cloracetil)-*o*-fenilendiaminei, materie primă, este mult diferit de cel al produselor sale de condensare cu aminele secundare, pentru a controla uşor mersul acestei reacţii au fost înregistrate spectrele în infraroşu atît la materia primă, cît şi la produse.

Condensarea bis(cloracetil)-*o*-fenilendiaminei cu aminele secundare a fost realizată în etanol absolut [5], în benzen [4, 11] şi în metanol, care are o temperatură de fierbere suficient de ridicată pentru a asigura o viteză de reacţie mare şi o temperatură de fierbere relativ scăzută pentru a se putea îndepărta uşor din amestecul de reacţie, la sfîrşit:



Amestecul de reacţie care conţine amina secundară în exces este încălzit timp de 5 ore la reflux, după care solventul se evaporă la sec sub vid. Reziduul se solvă în acid clorhidric diluat la $pH = 6,5$ şi se separă de compuşii insolubili prin filtrare. În filtrat se găsesc clorhidratul aminei secundare luat în exces şi diclorhidratul N,N-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminei. Prin adăugare de amoniac se precipită N,N'-bis (aminoacetilfenilendiamina, iar clorura de amoniu şi amina secundară rămîn în soluţie. Se filtrează pe pîlnie Büchner şi se spală de mai multe ori cu apă distilată. Se recristalizează din metanol diluat. Randamentele sînt cuprinse între 75 şi 80%.

2. Proprietăţi fizice

În tabelul 1 sînt prezentate formulele de structură şi moleculare, rezultatele analizei elementare cantitative şi temperaturile de topire ale noilor N,N'-bis (aminoacetil)-*o*-fenilendiamine.

Se remarcă faptul că temperaturile de topire ale bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor conţinînd grupe de amine aciclice sînt cu mult mai coborîte decît ale celor ce conţin grupe de amine ciclice (cu acelaşi număr de atomi de carbon).

N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminele sînt puţin solubile în alcoolii superiori, solubile în N-metilpirolidonă, dimetilformamidă şi cetone.

3. Caracterizări spectrale

Spectrele de rotaţie — vibraţie

În spectrele înregistrate la discuri cu bromură de potasiu, este prezentă o bandă de intensitate slabă, la $3\,420 \pm 10$ cm^{-1}, corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ν_{NH} din grupele de amidă. Valoarea numărului de undă al maximului de absorbţie al acestei benzi este greu de apreciat, întrucît banda nu este îngustă. Ea se află, însă, la valori foarte apropiate pentru toate bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminele şi poate chiar lipsi (fig. 1—3).

O a doua bandă intensă şi îngustă se află la $3\,220 \pm \pm 10$ cm^{-1}, corespunzătoare ν_{NH} asociat.

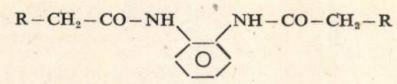
Valorile numerelor de undă ale benzilor de absorbţie datorate vibraţiilor de valenţă N—H corespund celor atribuite în general stereoizomerilor trans [12].

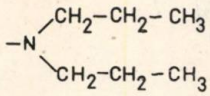
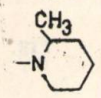
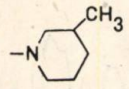
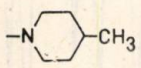
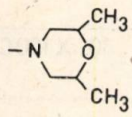
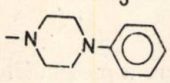
Compuşii derivaţi de la izomerul *orto* al fenilendiaminei au benzile datorate vibraţiei de valenţă ν_{CH} corespunzătoare nucleului aromatic substituit foarte slabe, şi pentru a le pune în evidenţă este necesară folosirea unor concentraţii mari de probă.

În regiunea vibraţiilor de valenţă ν_{CH} antisimetrice şi simetrice corespunzătoare grupelor CH_2 dintre azotul aminic şi grupa amidică, ca şi grupelor metilen şi metil din restul de amină, spectrele în infraroşu diferă în funcţie de natura restului de amină.

Pentru a atribui benzile corespunzătoare grupei CH_2 din puntea $N—CH_2—CO$ au fost comparate spectrele N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor cu cele ale materiei prime bis(cloracetil)-*o*-fenilendiamina, care nu mai conţine alte grupe CH_2 sau CH_3. Într-adevăr, în spectrele acesteia se disting doar două benzi de absorbţie: ν_{CH_2} asim. la 2 950 cm^{-1} şi ν_{CH_2} sim. la 2 842 cm^{-1}. Aceste benzi se regăsesc în spectrele N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor.

Tabelul 1



Nr. crt.	Formula structurală	Formula moleculară	Analiza elementară			T.t., °C
			C % calculat/găsit	H % calculat/găsit	N % calculat/găsit	
1		$C_{22}H_{38}O_2N_4$ 390,52	67,65 / 67,20	9,80 / 9,77	14,33 / 14,12	53
2		$C_{18}H_{26}N_2O_2$ 330,38	65,43 / 65,23	7,93 / 7,78	16,95 / 16,81	148–150
3		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 69,32	8,86 / 9,27	14,46 / 14,10	118
4		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 68,87	8,80 / 8,57	14,48 / 14,27	110–112
5		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 68,02	8,86 / 8,57	14,48 / 14,92	172–174
6		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 68,56	8,86 / 8,82	14,48 / 14,07	132–133
7		$C_{18}H_{26}N_4O_4$ 362,38	59,65 / 60,03	7,22 / 7,56	15,45 / 15,07	170
8		$C_{22}H_{34}N_4O_4$ 418,49	63,13 / 63,59	8,18 / 7,76	13,38 / 13,27	171–173
9		$C_{30}H_{36}N_6O_2$ 512,58	70,29 / 70,51	7,07 / 6,89	16,38 / 15,88	204

În general, vibrațiile de valență ν_{CH} ale legăturilor C—H din imediata vecinătate a atomilor de azot din amine se produc la valori ale numerelor de undă mai mici decît la hidrocarburi. Ținînd seamă de aceasta, vibrației de valență antisimetrice ∂_{CH_2} din imediata vecinătate a azotului i-a fost atribuită, de exemplu în cazul N,N′-bis(dipropilaminoacetil)-*o*-fenilendiaminei (fig. 1), banda intensă de la 2 796 cm^{-1}, iar vibrației de valență simetrice, cea de la 2 727 cm^{-1}, de intensitate slabă. Pentru N,N′-bis(pirolidonoacetil)-*o*-fenilendiamină, banda corespunzătoare ν_{CH} asim. se află la 2 788 cm^{-1} (fig. 2), iar pentru N,N′—

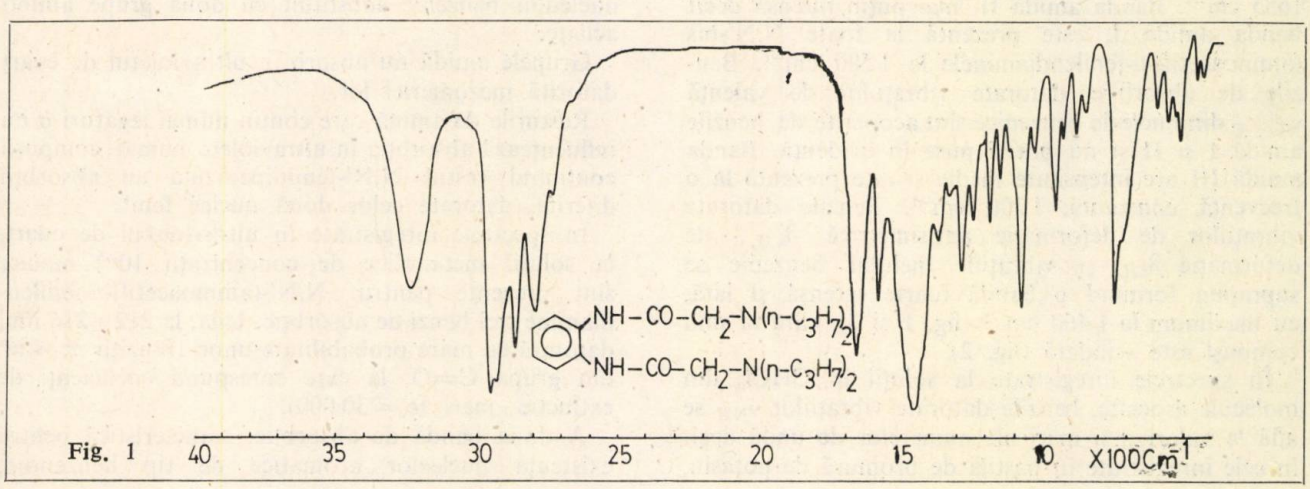


Fig. 1

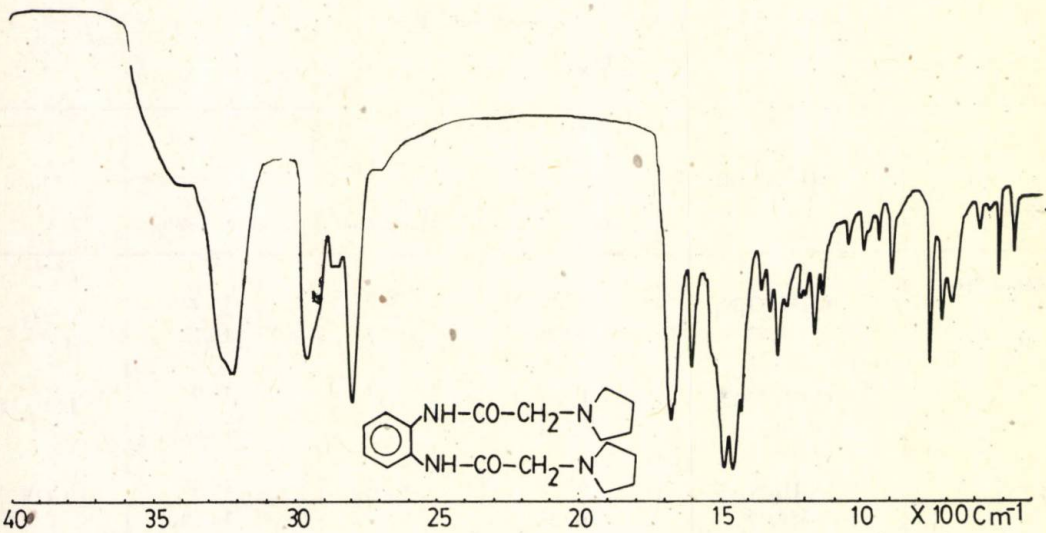


Fig. 2

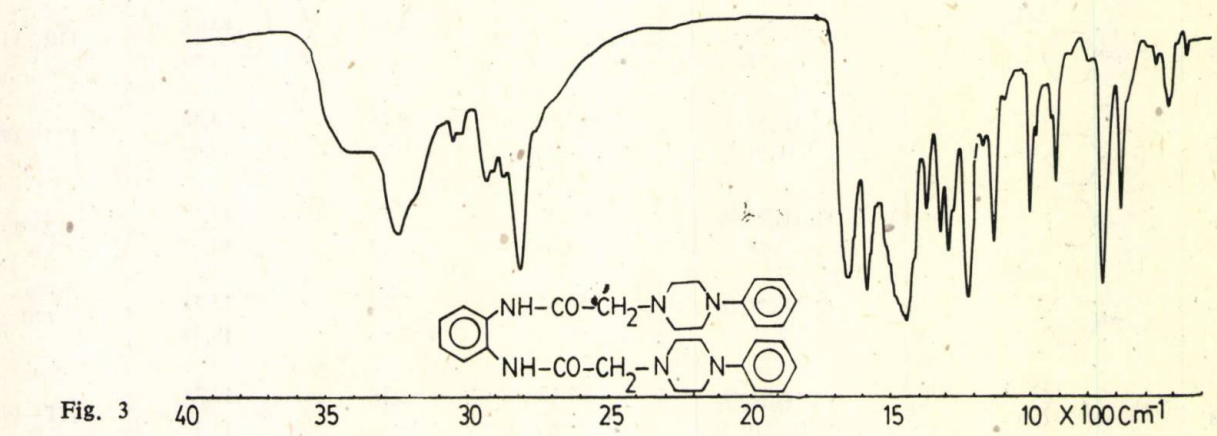


Fig. 3

bis(fenilpiperazino)-*o*-fenilendiamină, la 2 810 cm^{-1} (fig. 3).

Bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminele prezintă benzi de absorbție caracteristice în regiunea 1 700—1 470 cm^{-1}, datorate vibrației de valență a legăturii C=O, vibrației de deformație a legăturii N—H și vibrației de valență a legăturii C—N, cunoscute ca banda amidă I, banda amidă II și banda amidă III. Banda amidă I, foarte intensă, se află la valori foarte apropiate de 1655 cm^{-1}. Banda amidă II, mai puțin intensă decît banda amidă I, este prezentă la toate N,N'-bis (aminoacetil)-*o*-fenilendiaminele la 1 580 cm^{-1}. Benzile de absorbție datorate vibrațiilor de valență $\nu_{C\text{---}C}$ din nucleele benzenice sînt acoperite de benzile amidă I și II și nu pot fi puse în evidență. Banda amidă III are intensitate medie și este prezentă la o frecvență constantă, 1 300 cm^{-1}. Benzile datorate vibrațiilor de deformație antisimetrică δ_{CH_3}, de deformație δ_{CH_2} și vibrațiile inelului benzenic se suprapun formînd o bandă foarte intensă și lată, cu maximum la 1 460 cm^{-1} (fig. 1 și 3), care la unii compuși este scindată (fig. 2).

În spectrele înregistrate la soluții în $CHCl_3$ din molecule asociate, benzile datorate vibrațiilor ν_{NH} se află la valori mai mari ale numerelor de undă decît în cele înregistrate în pastilă de bromură de potasiu, dovedind o mai slabă asociere a moleculelor în soluție decît în starea solidă. De exemplu, în spectrul N,N'-bis(morfolinoacetil)-*o*-fenilendiaminei, obținut în pastilă, această bandă se află la 3 240 cm^{-1}, iar în cel obținut în cloroform la 3 310 cm^{-1}.

Spectre de excitație electronică

N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminele absorb în ultravioletul de cuarț datorită tranzițiilor electronilor nucleului benzenic substituit cu două grupe amino acilate.

Grupele amidă nu absorb în ultravioletul de cuarț datorită mezomeriei lor.

Resturile de amină care conțin numai legături σ nu influențează absorbția în ultraviolet; numai compușii conținînd restul N,N'-fenilpiperazină au absorbții diferite, datorate celor două nuclee fenil.

În spectrele înregistrate în ultravioletul de cuarț, la soluții metanolice de concentrații 10^{-5} molare sînt prezente pentru N,N'-(aminoacetil)-*o*-fenilendiamine trei benzi de absorbție. Una, la 212—216 nm, datorată cu mare probabilitate unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ din grupa C=O, la care corespund coeficienți de extincție mari ($\varepsilon = 30\,000$).

A doua bandă de absorbție, caracteristică pentru existența nucleelor aromatice de tip benzenoid,

datorată tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$, se află la 242 nm, la coeficienți molari de extincție de 12 000. Face excepție N,N′-bis(N-fenilpiperazino-acetil)-*o*-fenilendiamina care, avînd în plus două nuclee benzenice, absoarbe și la valori mai mari ale lungimilor de undă (λ = = 250 nm, $\varepsilon = 30\,000$). Absorbția la lungimi de undă mai mici decît cea corespunzătoare benzenului nesubstituit (254 nm) este datorată absorbției nucleului benzenic cu cele două grupe de acilamină. Grupele amină neacilate au efect puternic batocrom, datorită creșterii densității de electroni pe nucleul benzenic, ca urmare a conjugării $p - \pi$ (cu electroni neparticipanți de la azot). În aminele acilate, însă, datorită oxigenului electronegativ, putînd exista două forme izomere, electronii neparticipanți de la azot se deplasează spre atomul de carbon amidic, și nu spre nucleul benzenic. Totodată, ordinul legăturii din cromoforul C=O scade, ceea ce duce la lungimi de undă mai mici.

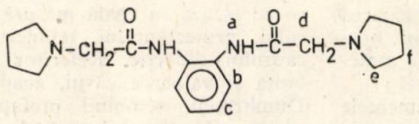
A treia bandă de absorbție se află la lungimi de undă mari, 285 nm, dar la coeficienți de extincție foarte mici ($\varepsilon = 800$) și este o bandă de tip R, datorată tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ ale grupei C=O.

Spectre de rezonanță magnetică protonică

Spectrele de rezonanță magnetică protonică înregistrate la soluții în deuterocloroform, folosind ca standard intern TMS și un aparat de 60 MHz, confirmă structura moleculară a bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor dedusă din ecuațiile chimice ale reacțiilor de sinteză completate de datele spectrelor în infraroșu și ultraviolet și furnizează date suplimentare.

În toate spectrele compușilor din această clasă este prezent un semnal la cîmpuri foarte joase, la valori ale lui δ de peste 9 p.p.m., corespunzător protonului legat de azotul amidic, puternic dezecranat de atomul de azot care într-una din structurile-limită deplasează perechea sa de electroni *p* spre atomul de carbon, determinînd apropierea electronilor din legătura N:H de azot și dezecranarea protonului. La aceasta se adaugă și vecinătatea benzenului. De exemplu, în spectrul RMN al bis(pirolidinoacetil)-*o*-fenilendiaminei (tabelul 2), semnalul corespunzător

Tabelul 2



δ, p.p.m.	Nr. de protoni	Multiplicitate	Atribuire
9,22	2	singlet	a
7,59	2	multiplet	b
7,15	2	multiplet	c
3,28	4	singlet	d
2,68	8	multiplet	f

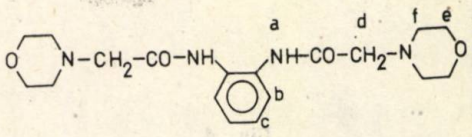
acestui proton este un singlet și se află la $\delta = 9{,}22$ p.p.m În spectrul aceluiași compus sînt prezente două semnale corespunzătoare protonilor aromatici sub formă de multipleți, datorați cuplajului AA′BB′ centrați la 7,59 și 7,15 p.p.m. (tabelul 2).

Protonilor din grupele $-CH_2-$ ale grupei acetil le corespunde un singur semnal sub formă de singlet la 3,28 p.p.m.

Protonii din inelul pirolidinic intră în rezonanță la valori diferite ale intensității cîmpului magnetic în funcție de apropierea de atomul de azot care determină dezecranarea (tabelul 2).

În cazul bis(morfolinoacetil)-*o*-fenilendiaminei cei patru spini ai grupelor metilen din nucleele morfolinice alcătuiesc un sistem simetric, cuplajul spinilor ce pot fi considerați de tip A_2B_2 ducînd la dispunerea simetrică a liniilor în doi multipleți, unul centrat la 3,76 p.p.m., corespunzător protonilor apropiați de oxigen, mai dezecranați, și altul la 2,60 p.p.m., corespunzător protonilor apropiați de azot, mai puțin dezecranați.

Tabelul 3



δ, p.p.m.	Număr de protoni	Multiplicitate	Atribuire
9,25	2	singlet	c
7,61	2	multiplet	a
7,21	2	multiplet	b
3,76	8	multiplet	e
3,16	4	singlet	d
2,60	8	multiplet	f

Analiza termogravimetrică

Pentru cunoașterea comportării la încălzire a N,N′-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor, respectiv a cunoașterii conținutului de căldură al maselor, probe din acești compuși au fost studiate într-un ansamblu unitar folosind un derivatograf de tip Paulik Paulik-Erdey, care înregistrează concomitent curba de creștere a temperaturii *(T)*, curba termogravimetrică *(TG)*, derivata curbei termogravimetrice *(DTG)* și curba de analiză termică diferențială *(ATD)*.

Curbele înregistrate arată că primele modificări sînt datorate unor procese endotermice și corespund schimbărilor de stare. Valorile temperaturilor de topire determinate cu ajutorul derivatografului coincid cu cele determinate cu ajutorul microscopului cu masă de încălzire Böetius.

De exemplu, N,N′-bis(N-fenilpiperazinoacetil)-*o*-fenilendiamina prezintă pe curba *ADT* un proces endotermic la 204°C, corespunzător temperaturii de topire (fig. 4).

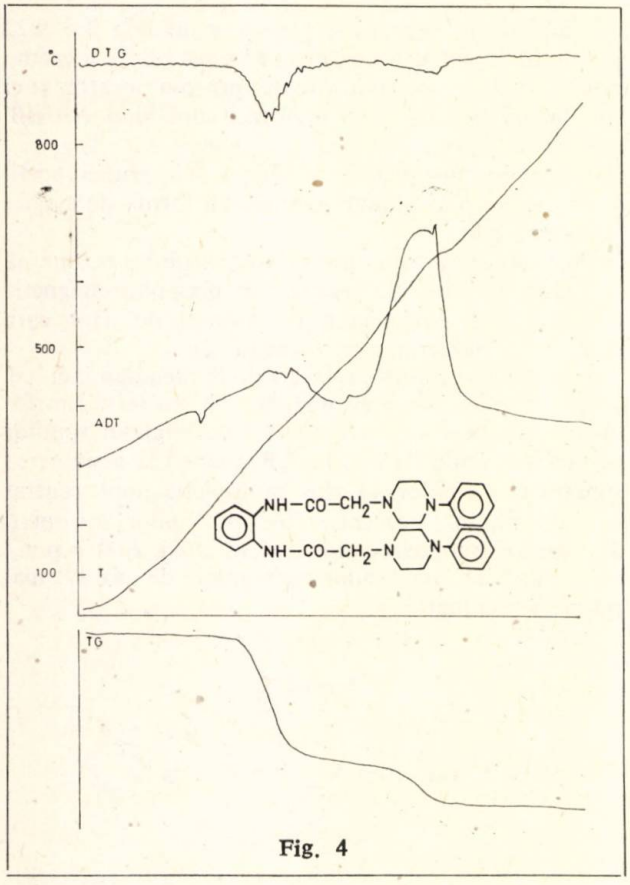


Fig. 4

O serie de procese endoterme şi exoterme, alternative se petrec în intervalul de temperatură de 240—400°C, care corespunde unei accentuate pierderi în greutate, al cărui maxim se află la 350°C. Aceste transformări corespund ruperii legăturilor C—N din grupa amidă care au loc în aer cu formare de oxizi de azot, aşa cum s-a arătat pentru poliamidele aromatice [13—16].

Bibliografie

1. NEGWER, M., Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma, Akademie-Verlag, Berlin, 1978
2. * * * Produse farmaceutice folosite în practica medicală, Ed. Medicală, Bucureşti, 1976.
3. LÖFGREN N., Arkiv. Keim, Mineral Geol. A_{22}, **18**, 1946 p. 30. Chem. Abstr., **43**, 1021 f, 1949
4. TRICERI, S., şi GUZZON, V., IL farmaco (Pavia), Ed. Sci., **12**, 1957, p. 954; Chem. Abstr. **52**, 12211 c, 1958.
5. GHEORGHE, S. D. şi SCHELL, H. D., Studii şi cercet. biochim. **1**, 1958 p. 247.
6. PFEIFFER, P. şi SAURE, S., J. Prakt. Chem. **157**, 1941, p. 97, Chem. Abstr. **35**, 3972³, 1941.
7. EVERET, J. L. şi ROSS, W.C.J., J. Chem. Soc. 1949, p. 982.
8. ARORA, K. L., GUPTA G. S. şi GAIND, K. N., Indian J. Paharm. **12**, 1950 p. 323; Chem. Abstr. **40**, 5709 ², 1950; **46**, 91 1952.
9. BUCHI, J., Helv. Chim. Acta, **34**, 1951 p. 278.
10. LÖFGREN, N., Swnska Kem., Tischr. **72**, 1948, p. 281.
11. KUDRIASOVA, N. I., HROMOV-BORISOV, N. N., şi MOSKOVSKAIA, I. P., J. Obş. Him. **30**, nr. 10, 1960, p. 3343.
12. NAKANISHI, K., Infrared Absorption spectroscopy. Praktical Holden-Day, Inc. San-Francisco, and Nankodo Company Limited, Tokio.
13. ALVINO, W.M.L. şi EDELMAN, E., J. Appl. Polym. Sci. **19**, 1975, p. 2961.
14. DROR, M., LEVY, M. J., Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **13**, 1975, p. 171.
15. FEDOTOVA, O. YA., GORONKHO, D. I. şi KORSAK, V. V., Visokomol Soedin A-**16**, 1974 p. 1228.
16. DODDI, N., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **13**, 1975 p. 2407.

Intrat în redacţie: 11. VI. 1983

recenzii

Ş. STOIANOVICI şi D. ROBESCU, **Procedee şi echipamente mecanice pentru tratarea şi epurarea apei.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, 348 p.

În condiţiile de poluare ale secolului XX, gospodărirea apelor, una dintre principalele bogăţii naturale ale unei ţări, într-o viziune unitară şi de perspectivă, constituie în prezent o problemă de prim rang pentru dezvoltarea economică şi socială a acesteia.

Programul naţional de perspectivă pentru amenajarea bazinelor hidrografice din ţara noastră cuprinde un ansamblu de măsuri pentru protecţia mediului înconjurător şi menţinerea unei calităţi corespunzătoare a apelor, valorificarea eficientă a acestora pentru acoperirea cerinţelor importante de apă în prezent şi în perspectivă. În vederea protejării şi economisirii resurselor de apă, se impun cu stringentă necesitate tratarea şi epurarea apelor uzate, recircularea şi refolosirea lor în procesele de producţie. În acest context, pregătirea unor cadre de specialitate capabile să răspundă problemelor puse de cercetare, proiectare, execuţia, montajul şi exploatarea echipamentelor de tratare şi epurare a apelor prezintă o importanţă şi semnificaţie deosebite, la care lucrarea de faţă, prin experienţa şi valoroasa activitate ştiinţifică a autorilor, îşi aduce pe deplin contribuţia.

Cartea cuprinde 17 capitole. După o scurtă introducere, în capitolul 2 sînt prezentate problemele generale ale tratării şi epurării apelor. Capitolul 3 tratează curgerea fluidelor prin conducte şi canale, prezentînd toate aspectele teoretice şi practice legate de aceasta. În continuare, sînt discutate echipamentele mecanice pentru vehicularea fluidelor, echipamentele pentru închidere şi reglaj pe conducte şi canale, echipamentele pentru reţinerea corpurilor solide din apă, echipamentele pentru evacuarea depunerilor de pe fundul bazinelor, procedee şi dispozitive de evacuare a materiilor plutitoare şi emulsionate.

Sînt tratate în special echipamentele specifice, şi în secundar echipamentele de uz general, indicîndu-se relaţiile specifice de calcul, iar exemplele de calcul, alese cu multă intuiţie tehnică, uşurează generalizarea formulelor propuse. Următoarele capitole tratează separarea suspensiilor fine, amestecarea, oxigenarea apei, gospodăria de reactivi, dezinfectarea apelor, producerea, stocarea şi utilizarea gazului de fermentare, gospodărirea nămolului. În aceste capitole se urmăreşte modul de realizare practică a dispozitivelor, echipamentelor şi instalaţiilor respective. Penultimul capitol descrie echipamente pentru procedee speciale, evidenţiindu-se schimbătoarele de ioni, coloanele de extracţie, instalaţiile pentru osmoză inversă şi instalaţiile de dializă. Ultimul capitol este afectat aparatelor de măsură şi control, automatizării proceselor.

Astfel structurată, conţinînd numeroase diagrame, abace, tabele etc., redînd rezultatele măsurătorilor făcute direct pe teren, cît şi date din diferite publicaţii (peste 150 trimiteri bibliografice) această carte poate fi privită ca un tratat ce asigură baza teoretică şi practică a tratării domeniului respectiv, tratat ce se adresează în egală măsură cercetătorului, proiectantului, tehnicianului şi cadrului didactic. Referitor la importanţa şi valoarea cărţii, acad. Dumitru Dumitrescu, semnînd prefaţa lucrării, arată: „Concepută în sala de proiectare, realizată pe şantier şi scrisă de la catedră, prezentul tratat reprezintă o raritate pe plan internaţional şi un unicat pe plan naţional. Redactat la un nivel superior, fără ca principiile să strivească detaliile, şi practic, fără ca detaliile să umbrească principiile, tratatul demonstrează că o ştiinţă interdisciplinară nu este o ştiinţă hibridă, ci un tot unitar, sintetic, care poate să se înscrie ca o pagină valoroasă la marele volum al realizărilor din domeniul hidraulic."

D. ŞOTCĂ

IOAN V. NICOLESCU
OLGA ŞERBAN
FLORENTINA AVRAMESCU
LIGIA FRUNZĂ
RODICA MĂNĂILĂ
AURELIA POP

Catalizatori silicofosfatici pentru descompunerea 4,4-dimetil-1,3-dioxanului la izopren. I

C. Z.: 547.315.2: 66.097.3

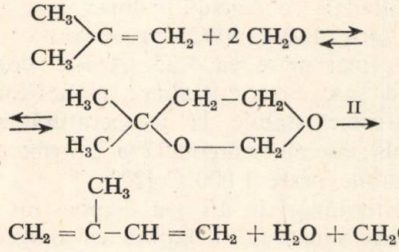
Catalizatorii silicofosfatici sînt caracterizaţi din punct de vedere structural prin spectroscopie în IR şi analiză de difracţie a razelor X, precizîndu-se structurile specifice fazelor de piro- şi ortofosfaţi de siliciu. Aceşti catalizatori sînt activi în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-dioxanului la izopren, la temperatura de 200°C.

The silico-phosphates catalysts were characterized by I.R. spectroscopy and X — ray diffraction, proving specific structures of pyro- and orto — phosphates of silicon. These catalysts are active in the decomposition reaction of 4,4' -dimethyl-1,3-dioxane to isoprene at temperatures of 200°C.

Проведён структурный анализа силико-фосфатных катализаторов с помощью ИК-спектроскопии и диффракции рентгеновских лучей. Были выявлены структуры, специфические фазам пиро- и ортофосфатов кремния. Эти катализаторы активны в реакции разложения 4,4'-диметил-1,3-диоксана на изопрен при температуре 200°C.

Printre procedeele industriale de sinteză a izoprenului, monomer pentru fabricarea cauciucului sintetic poliizoprenic, s-a dezvoltat şi procedeul caracterizat prin condensarea izobutenei cu aldehidă formică.

Procedeul comportă două etape după schema:



În prima etapă, rezultă, conform cu reacţia Prins, (4,4'dimetil-1,3-dioxan) (DMD), prin contactarea izobutenei sub presiune în stare lichidă cu o soluţie diluată de acid sulfuric şi aldehidă formică în apă, urmată de descompunerea, în etapa a doua, a DMD în cataliză eterogenă. Aldehida formică care rezultă se reciclează.

Procedeul a fost studiat intensiv după 1950 în U.R.S.S. [1—3], R.F.G. [4,5], Franţa [6, 7], Japonia [8, 9] şi mai puţin în S.U.A. [10].

Industrial, acest procedeu în două trepte, se aplică în U.R.S.S., în Republica Socialistă România şi în Japonia [11].

În lucrările anterioare s-a studiat numai etapa a doua a procesului şi, îndeosebi, elaborarea şi caracterizarea unui catalizator eficient care să realizeze descompunerea DMD în izopren la temperaturi cît mai scăzute.

Articolul se referă în principal la compoziţia şi la structura fazelor active din catalizator, în corelare cu activitatea şi selectivitatea în reacţia menţionată.

Procesul chimic şi catalizatorii

Din punct de vedere termodinamic, considerînd numai reacţia principală de descompunere a DMD în izopren, aldehidă formică şi apă, reacţia este endotermă (31,4 kcal/mol). Conversia este practic totală, pentru temperaturi mai mari ca 120°C, independent de gradul de diluţie a DMD cu apă.

Problema principală şi dificilă a fost de a se realiza un sistem catalitic destul de selectiv avînd în vedere complexitatea schemei de reacţie (fig. 1), cu formarea produselor intermediare: alcooli izomeri, metil-3-butenoli cu stabilitate redusă, apoi compuşi

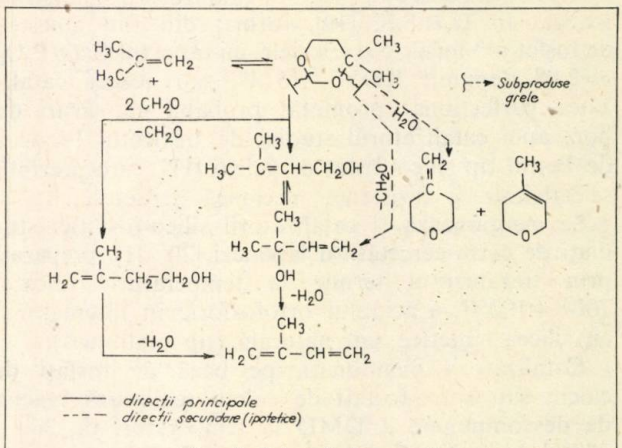


Fig. 1. Schemă de reacţii.

Prof. dr. chim. IOAN V. NICOLESCU, dr. chim. OLGA ŞERBAN, dr. chim. FLORENTINA AVRAMESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. LIGIA FRUNZĂ, dr. fiz. RODICA MĂNĂILĂ. Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor-Bucureşti.
Ing. AURELIA POP, Institutul de Cercetări şi Proiectări Miniere pentru Substanţe Nemetalifere, Cluj-Napoca.

Tabelul 1

POZIȚIA MAXIMELOR DE VIBRAȚIE ÎN SPECTRUL ÎN IR AL UNOR COMPUȘI SILICOFOSFATICI

Produs	Frecvențele de vibrație caracteristice ale compoziției SiP_2O_7, cm^{-1}										
cubic	676	714	761	774	796	1 035	1 099	1 122	1 134	1 195	1 215
monoclinic	646	670	710	753	1 035	1 106	1 133	1 180	1 298		
pseudohexagonal	690	754	1 122		1 149	1 105	1 235	1 305			
	Frecvențele de vibrație caracteristice ale compoziției $Si_3(PO_4)_4$, cm^{-1}										
	706	786	1 018	1 100	1 155	1 194					

piranici, iar prin descompunerea DMD printr-o reacție reversibilă rezultă produsele inițiale, izobutenă și aldehidă formică [12, 13].

Primii catalizatori selectivi și stabili au fost recomandați de cercetătorii sovietici [14, 15] și anume, fosfații acizi ai metalelor alcaline și în particular fosfați acizi de calciu. Fosfații de calciu se dezactivează însă destul de ușor; pentru a se remedia această dificultate, catalizatorul este continuu activat în timpul procesului, prin introducerea în reactor a unor cantități mici de acid fosforic împreună cu șarja de reacție.

Cercetătorii francezi [16 — 18] au dezvoltat cercetări sistematice privind catalizatorii cu aciditate Brönsted sau Lewis determinată, cît și pe suporți diferiți. Alumina activă, de exemplu, orientează reacția spre deshidratarea DMD în izobutenă și aldehidă formică. Catalizatorii pe bază de acid fosforic pe suporți cu suprafață dezvoltată, cărbune activ, silice, formează legături de adsorbție puternice cu reactantul, favorizează reacții de condensare și cracare și în final rezultă cantități importante de gudroane care dezactivează rapid catalizatorul.

Fosfații și pirofosfații de calciu și sodiu sînt catalizatori activi și suficient de selectivi. Un amestec de metafosfat de sodiu și pirofosfat de calciu fără suport (90%—10%) este un catalizator selectiv, cu dezavantajul că după regenerare rezistența mecanică a acestuia scade foarte mult.

Catalizatorii preparați prin impregnarea unor suporți cu suprafață specifică redusă, prezintă interes economic prin faptul că se utilizează cantități reduse de substanță activă — acid fosforic, în schimb au o stabilitate redusă și necesită activarea continuă cu acid fosforic.

O atenție deosebită prezintă catalizatorul industrial realizat în U.R.S.S. [19], format dintr-un amestec de fosfat monocalcic și tricalcic, cu raportul $CaO/P_2O_5 = 2{,}98$ denumit KDV — 15 U, sau același catalizator perfecționat promotat probabil cu săruri de bor; apoi catalizatorul studiat de Institutul Francez de Petrol tip silico-fosfat de calciu [17], care prezintă selectivitate și rezistență mecanică deosebită.

Se menționează și catalizatorii silico-fosfatici studiați de către cercetătorii japonezi [20, 21], preparați prin tratamentul termic la temperaturi ridicate, 700—1 100°C, a acidului ortofosforic în interacțiune cu silicea sintetică sau naturală (tip diatomită).

Catalizatorii menționați, pe bază de fosfați de calciu sau silico-fosfați de calciu realizează reacția de descompunere a DMD la temperaturi de 360—380°C la o viteză volumară de 0,7—0,8 h^{-1} și un raport DMD : apă = 1 : 4,5.

În schimb, catalizatorii de silico-fosfați fără calciu, prelucrați la temperaturi ridicate, sînt activi și selectivi în reacția de descompunere a DMD la izopren, la temperatură de reacție mult mai scăzută, de 200 pînă la 220°C.

Reacția de descompunere a DMD fiind endotermă, această scădere a temperaturii de reacție cu 120—140°C indică activitatea deosebită a acestor catalizatori (conversie 95,6%; selectivitate pentru izopren 88,0%; randament în izopren 84,0%).

Această particularitate a determinat elaborarea unor cercetări privind structura, compoziția de fază și natura stărilor active a catalizatorilor silico-fosfatici, mai ales că în lucrările menționate nu se prezintă aceste aspecte fundamentale și caracteristice catalizatorilor în general.

Astfel de cercetări sînt utile și pentru stabilirea unor corelații între geneză, structură și activitate catalitică.

În literatura de specialitate privind sinteza fosfaților de siliciu, se descriu o serie de compuși de forma $P_2O_5—SiO_2$ (SiP_2O_7) obținuți prin încălzirea silicei coloidale cu acid fosforic la temperaturi cuprinse între 180—190°C, cu un raport molecular P_2O_5/SiO_2 mai mare ca 1,35. Acestei compoziții îi corespund șase faze cristaline: monoclinică; tetragonală (forme stabile la temperatură ambiantă); hexagonală; pseudohexagonală și 2 forme cu simetrie cubică stabile peste 1 000°C [22].

Prin determinări în IR s-a demonstrat atît hexacoordinarea siliciului în raport cu oxigenul, cît și existența grupării P_2O_7 cu un unghi P—O—P de 180°.

La raportul molecular $P_2O_5/SiO_2 = 0{,}66$, Boullé și Jary [25] au preparat un compus de compoziție $2P_2O_5—3SiO_2$ care a fost atribuit ortofosfatului de siliciu.

În tabelul 1 s-au înscris frecvențele de vibrație caracteristice din spectrele în IR [23, 24] .

Din analiza difracției de raze X [26], în funcție de raportul P_2O_5/SiO_2 și de condițiile de preparare, s-a ajuns la aceeași concluzie, și anume, că produsul al cărui raport $P_2O_5/SiO_2 = 0{,}66$ este ortofosfat neutru, $Si_3(PO_4)_4$, iar cel corespunzător raportului $P_2O_5/SiO_2 = 1$, este pirofosfat de siliciu SiP_2O_7.

Formei cristalografice de echilibru a pirofosfatului, stabilă pînă la 1000°C, i-a fost atribuită o structură monoclinică [23] dar, în alte lucrări [27], se arată că această fază este tetragonală sau pseudotetragonală cu parametrii de rețea: $a = 14{,}20$ și $c = 7{,}39$ Å. Ea apare prin deshidratarea monohidratului $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ între 180—260°C.

Lelong și Makart mai semnalează o fază hexagonală sau pseudohexagonală cu caracter de ne-

Fig. 2. Spectre în IR:
1 — silice coloidală; *2* — diatomită uscată la 110°C; *3* — diatomită tratată termic la 800°C.

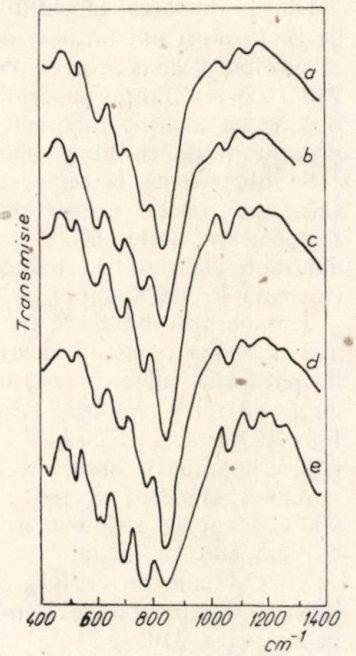


Fig. 3. Spectre în IR. Catalizator silicofosfatic tratat termic:
a — 500°C; *b* — 600°C; *c* — 700°C; *d* — 800°C; *e* — 900°C.

echilibru care apare în amestec cu cea stabilă, în condiții speciale de preparare, $P_2O_5/SiO_2 > 2$ și încălzire bruscă la 300—500°C. Această fază nestabilă trece în modificația tetragonală stabilă la temperaturi peste 700°C. La temperaturi peste 1000°C apare o modificație cubică a pirofosfatului cu parametrul celulei elementare, $a = 7{,}48$Å [23, 27].

Partea experimentală

Formarea și natura componentelor active din catalizatorii silicofosfatici

Catalizatorii studiați, ai căror componente active sînt fosfații de silicu, au fost obținuți prin macerarea silicei sau a diatomitei cu 76,7% SiO_2, cu acid ortofosforic concentrat (85%).

Masa de reacție a fost supusă unui tratament termic în intervalul 500—900°C timp de 2 pînă la 18 ore.

Raportul P_2O_5/SiO_2 a fost de 1,52/1.

Formarea și structura silicofosfaților a fost pusă în evidență prin spectroscopie în IR și analiză de difracție a razelor X.

Prin spectroscopie în IR folosind tehnica pastilelor de bromură de potasiu s-a urmărit punerea în evidență a elementelor constitutive care sînt grupele: PO_4, PO_3, P—O—P, SiO_4, SiO_6.

În figura 2 sînt prezentate spectrele de absorbție în IR ale diatomitei indigene și silicei coloidale utilizate numai ca materii prime.

Diatomita uscată cît și calcinată la 800°C prezintă maxime puține, caracteristice prezenței tetraedrilor de SiO_4: la aproximativ 450 cm^{-1} (datorat îndoirii grupărilor Si—O—Si), 790 cm^{-1} (datorat îndoirii grupărilor O—Si—O) și spre 1000 cm^{-1} foarte puternic (vibrații de valență Si—O). Prin calcinare nu apar benzi noi.

Silicea coloidală prezintă aceleași maxime ca și diatomita, în plus apare un umăr spre 550 cm^{-1} și un nou maxim la 950 cm^{-1} ca și la silicea amorfă.

În figura 3 sînt redate spectrele de absorbție ale catalizatorilor de silicofosfați pe bază de diatomită, după tratamente termice diferite (500—900°C).

Spectrele sînt asemănătoare, prezentînd aceleași maxime situate la: 470 cm^{-1} (îndoirea grupărilor Si—O—Si, bandă relativ insensibilă la numărul de coordinare al SiO_n), 530, 640, 710, 790 cm^{-1} (datorată probabil îndoirii grupelor O—Si—O), umăr spre 950 cm^{-1}, 1 030, 1 100, 1 170, 1 200, 1 250 cm^{-1}.

Se consideră că maximul de la 710 cm^{-1} poate fi atribuit vibrației de valență simetrică a grupei P—O—P din pirofosfatul de siliciu [28, 29], iar cele de la 1 100 și 1 170 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de valență antisimetrice ale grupărilor PO_3; o atribuire certă este dificil de făcut, dat fiind suprapunerea cu frecvențele grupelor PO_4 în această regiune.

Deși maximul de absorbție de la 470 cm^{-1} este destul de larg și asimetric, se conturează un umăr spre 490 cm^{-1} pentru proba de 900°C. Apare apoi un nou maxim spre 605 cm^{-1}. Aceste două maxime par să aparțină aceleiași specii, observîndu-se și în probele calcinate la aceeași temperatură, de 800°C, și timp diferit de calcinare, de 6 ore și de 10 ore (fig. 4).

În figura 5 sînt prezentate spectrele în IR ale diatomitei calcinate la 800°C și ale catalizatorului preparat cu această diatomită. Se constată apariția fazelor active de pirofosfat și ortofosfat de siliciu.

Caracterizarea structurală a catalizatorilor silicofosfatici prin difracție de raze X, a condus la rezultate care confirmă observațiile din spectrele IR.

Se remarcă două faze cristaline principale: ortofosfatul de siliciu (OF) cu structură hexagonală,

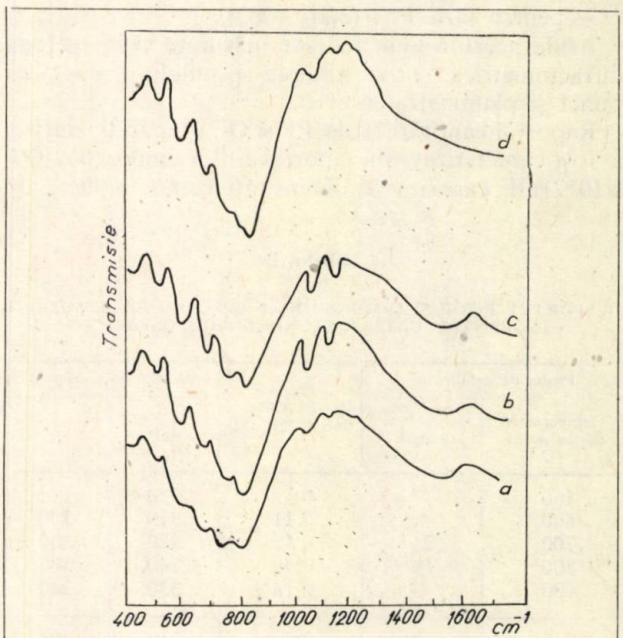


Fig. 4. Spectre în IR. Catalizator silicofosfatic tratat termic la 800°C:
a — 2 ore; *b* — 6 ore; *c* — 10 ore; *d* — 18 ore.

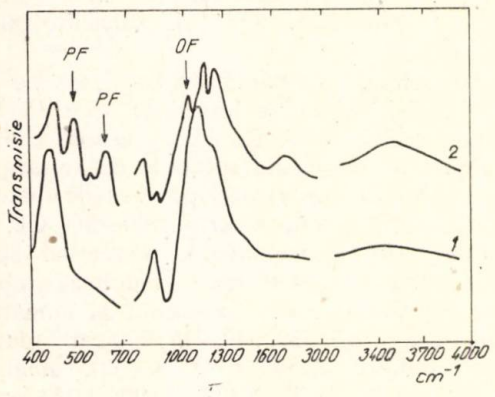


Fig. 5. Spectre în IR:
diatomită tratată termic la 800°C; *2* — catalizator silicofosfatic tratat termic la 800°C, 2 ore.

avînd parametrii de rețea $a = 7{,}875$ și $c = 24{,}09$ Å și pirofosfatul de siliciu (PF) cu structură tetragonală, avînd parametrii de rețea $a = 14{,}2$ și $c = 7{,}39$ Å.

Figura 6 prezintă o diagramă de difracție tipică pentru catalizatorii studiați cu indicarea principalelor linii ale OF și PF care au fost folosite pentru determinarea raportului PF/OF.

Diatomita utilizată la prepararea catalizatorilor, prezintă o componentă majoritară cuasi-amorfă, avînd un maxim difuz cu $d \simeq 4{,}04$ Å, conține de asemenea și nuclee cristaline de SiO_2 sub formă de α-cristobalit și coesit.

Aceste faze nu se regăsesc în catalizatorul impregnat, indicînd o reacționare practic totală a acidului fosforic cu suportul.

Cantitățile din cele două faze (OF și PF) au fost măsurate ca ariile unor linii de difracție aparținînd acestor faze. Au fost folosite următoarele linii:
— pentru faza OF: (003), (012), (113) + (400);
— pentru faza PF: (300), (002).

Ariile acestor linii au fost măsurate prin metoda difractometrică, prin trasarea profilului punct cu punct și planimetrarea ariei.

Raportul cantităților de PF și OF în unități relative, a fost caracterizat prin raportul ariilor liniilor (002) PF și (012) OF, care sînt de intensități comparabile.

Tabelul 2

RAPORTUL PF/OF ȘI DIMENSIUNILE EFECTIVE DE CRISTALIT (Å) PENTRU CATALIZATORII SILICOFOSFATICI

Proba de catalizator		PF/OF linii (002)/(012)	Dimensiuni de cristalit, Å	
temperatura de calcinare, °C	timp, h		OF	PF
500	2	0	320	—
600		0,11	310	200
700		0,17	320	200
800		0,99	240	300
900		0,73	330	240
800	2	0,99	240	300
	6	1,40	450	340
	10	2,39	450	290
	18	1,83		

Principalii parametri structurali ai probelor studiate sînt prezentați în tabelul 2 în care s-au notat raportul PF/OF și dimensiunile medii de cristalit ale celor două faze.

Din examinarea tabelului se confirmă că probele de catalizatori sînt formate dintr-un amestec de orto și pirofosfat de siliciu cu cristalinitate bună (D ~ 200—400 Å). Proporția celor două faze depinde de o serie de factori: raportul P_2O_5/SiO_2, temperatura și durata tratamentului termic.

Se observă că la temperaturi pînă la 500°C se formează practic numai ortofosfat de siliciu. La temperaturi peste 600°C raportul PF/OF crește continuu atingînd un maxim la 800°C. La proba calcinată la 900°C raportul PF/OF scade.

Trebuie menționat, că, încă de la 800°C, dar mai ales la proba calcinată la 900°C, apar mici cantități de pirofosfat cubic care se manifestă prin linia (211) cu $d = 3{,}05$ Å. Apariția acestei linii intensifică net linia (107) a fazei OF cu $I_{rel} = 4$, celelalte linii ale fazei cubice neputînd fi observate datorită suprapunerilor.

Astfel, scăderea ușoară a raportului PF/OF la 900°C se poate atribui apariției pirofosfatului cubic de temperatură înaltă.

Dimensiunile de cristalit la ambele faze nu evoluează cu temperatura, rămînînd pentru ortofosfat în intervalul 310—340 Å, iar pentru pirofosfat între 200—300 Å. Aceasta arată că fazele se formează cu ușurință chiar la temperaturi scăzute de calcinare.

Din tabelul 2 rezultă și efectul timpului de calcinare la temperatură constantă de 800°C asupra structurii catalizatorilor. Creșterea duratei de calcinare conduce la concentrații crescute de pirofosfat de siliciu față de concentrația de ortofosfat. Astfel, se observă o creștere continuă a raportului PF/OF de la 2 ore la 18 ore de calcinare.

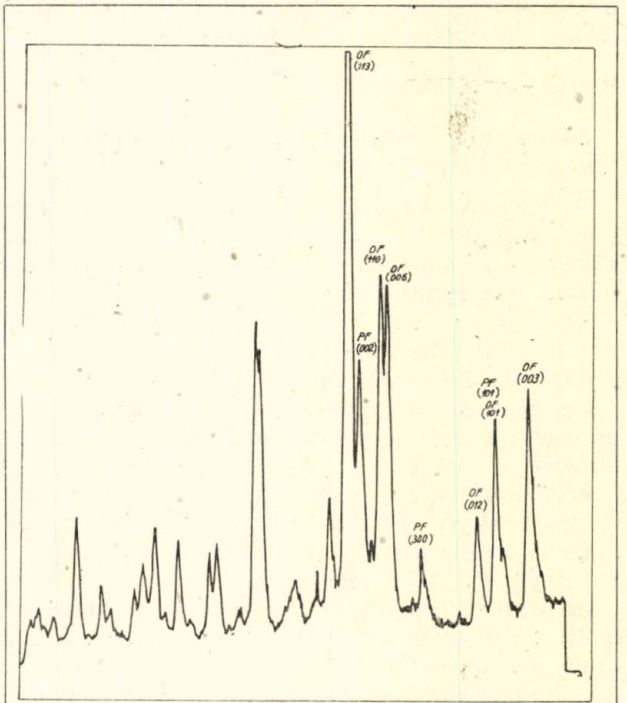


Fig. 6. Spectrul de difracție al razelor X. Catalizatorul silicofosfatic tratat termic la 800°C, 18 ore.

Acest fenomen poate fi interpretat ca o tendință de polimerizare a anionilor fosfatici din mono-ortofosfat în di-pirofosfat și posibil în forme superioare, dar care nu sînt identificate cristalografic.

Pe lîngă creșterea generală cantitativă, pirofosfatul suferă și modificări calitative.

Astfel, la durate mici de calcinare este favorizată structura tetragonală a pirofosfatului de siliciu în timp ce la durate mari este favorizată formarea monoclinică. Aceasta se constată din intensitatea relativă a liniei (300) a PF, care crește cu durata de calcinare, indicînd predominanța formei monoclinice. La durata de calcinare de 18 ore se observă urme de pirofosfat de siliciu hexagonal. Creșterea duratei de calcinare peste 2 ore duce de asemenea la dispariția cantităților de silice amorfă prezentă în proba de la 2 ore.

Activitatea catalizatorului silicofosfatic

Pentru a evidenția unele relații între structura de fază a catalizatorului și activitate, se prezintă unele date experimentale specifice.

Studiul procesului și al parametrilor operaționali va fi prezentat într-o altă publicație.

Activitatea globală a catalizatorului s-a experimentat ca randament în izopren obținut prin descompunerea DMD, într-un reactor de cuarț în flux dinamic, la un raport volumar DMD/H_2O de 1/2,4.

Pentru a fixa domeniul de temperatură favorabil reacției comparativ și cu catalizatorul industrial pe bază de fosfați de calciu, s-a investigat intervalul de temperatură cuprins între 180—400°C la V_v = =0,7 h^{-1}, timp de 3 h.

Produsul de reacție, faza organică, s-a analizat cromatografic.

Din figura 7 rezultă performanța echivalentă a catalizatorului pe bază de fosfați de calciu, maximul de pe curba 1 în domeniul de temperatură 360—380°C, cu a catalizatorului silicofosfatic, maximul de pe curba 2 la temperatura de 200°C, deci la o temperatură de reacție cu 160—180°C mai scăzută.

În figura 8 s-a reprezentat relația de interdependență dintre valoarea raportului PF/OF determinată de temperatura de calcinare a catalizatorului silicofosfatic și randamentul în izopren. Tratarea catalizatorului la 800°C timp de 2 ore, conduce la o valoare maximă a raportului PF/OF, corespunzătoare randamentului optim în izopren.

Concluzii

Prin cercetările elaborate s-au caracterizat, din punct de vedere structural, catalizatori silicofosfați, cu precizarea structurilor specifice fazelor piro- și ortofosfaților de siliciu. Se arată că acești catalizatori sînt activi în reacția de descompunere a 4,4-dimetil-1,3-dioxanului la izopren, cu randamente și selectivități similare cu ale catalizatorilor pe bază de fosfați de calciu. Particularitatea catalizatorilor silicofosfați constă în faptul că temperatura de reacție este de 200—220°C, față de 340—360°C, regimul termic optim al catalizatorului fosfați de calciu.

Se menționează o dependență calitativă, a activității catalitice cu valoarea raportului pirofosfat de siliciu (PF)/ortofosfat de siliciu (OP).

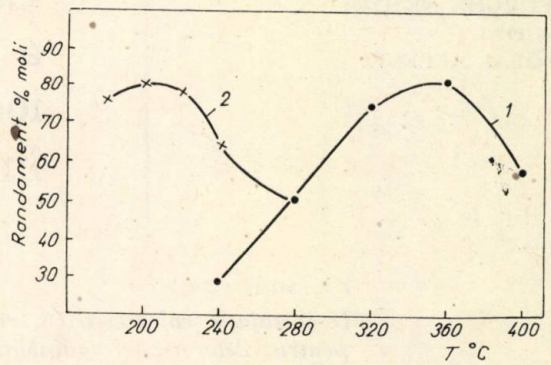


Fig. 7. Activitatea catalizatorului silicofosfatic comparativ cu cea a catalizatorului industrial (KDV—15): *1* — catalizatorul industrial; *2* — catalizatorul silicofosfatic (800°C, 2 ore).

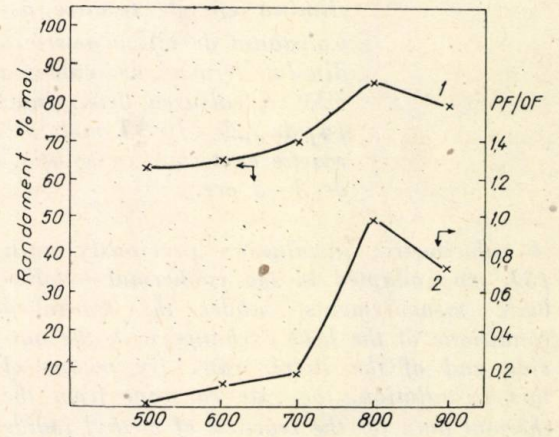


Fig. 8. Activitatea catalizatorului silicofosfatic în raport cu temperatura de tratament termic și cu compoziția de fază: *1* — randament în izopren; *2* — raport PF/OF. Temperatura de reacție 200°C; V_v = 0,7 h^{-1}.

Bibliografie

1. NEMCOV, M. S. și al., Rapports du VNIISK nr. 1385, 1948; 1611, 1949; 1979, 1950; 2462, 1951; 990, 1086 și 1370, 1958.
2. FARBEROV, M. I., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 110, 1956, p. 1005.
3. EVDOKIMOVA, S. P. și al., Neftekhim., 6, 1966, p. 75.
4. KNAPSACK GRIESHEIM A. G., Brevet German nr. 1088478, 1957; nr. 1092902, 1958; nr. 1114474, 1958.
5. BAYER, A. G., Brevet Belgia nr. 605397, 1961; nr. 1559883, 1969.
6. HELLIN, M., GUERPILLON, H. și COUSSEMANT, Rev. IFP **14**, 1959, p. 1512 Refining Engineer, nov. 1959, C 41.
7. GIRAUD, A. Y, Rev. IFP **16**, 1961, p. 392; Chem. Eng. Progr. 57, 1961, p. 66.
8. * * * Eng. Chem. News, **17**, 1970, p. 564.
9. KURASHIKI RAYON CO LTD., Brevet Japonia nr. 439614—6, 444653, 450721, 486810, 486822, 486825, 501073, 506707, 519794, 556001.
10. ARUNDALE, E. și MIKESCA, L. A., Chem. Rev., **51**, 1952, p. 505.
11. MITSUTANI, A. și KUMANO, S., Chem. Economy Eng. Rev., **3**, 2, 1971, p. 35.
12. AFTALION F. și al., Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, p. 1958.
13. POKROVSKAJA, I. E. și al., Neftekhim., **8**, 1968, p. 550.
14. FARBEROV, M. I. și al., Zh. Obsch. Khim., **30**, 1960, p. 875.
15. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 132213, 183737, 185340, 218844, 255922, 485757
16. * * * Brevet Franța nr. 1256630, 1961; nr. 1294709, 1962; nr. 1294710, 1962; nr. 1426900, 1965.
17. JUGUIN, B. și TROCK, B., Brevet Franța nr. 1594 538, 1967; Brevet S.U.A. nr. 3562350, 1971.
18. * * * Brevet Franța nr. 1426900
19. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 183737.
20. * * * Brevet Japonia nr. 7106961, 1971.
21. * * * Brevet Japonia nr. 7220603, 1972.
22. LIEBAN, BRISERT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, p. 1742.
23. LELONG, B., Ann. Chim., **9**, 1964, p. 229.
24. STEGER, E. și LENKROTH, G., Z. Anorg. Allg. Chem., **303**, 1960, p. 12.
25. BOULLÉ, A. și JARY, R., C.R., 237, 1953, p. 161.
26. JARRY, R. Ann. Chim., **13**, 1957, p. 2.
27. MAKART, R., Helv. Chim., Acta, **50**, 1967, p. 399.
28. MINAMI, T., KATSUDA, T. și TANAKA, M., J. Phys. Chem., **83**, 1979, p. 1306.
29. ATAMAN, O. I. și MARK, H. B., Appl. Spectrosc. Rev., **13**, 1977, p. 1.

Intrat în redacție: 14. VII. 1983

CAMELIA BELDIE
GHEORGHE NEMȚOI
ANA ONU
NICOLAE AELENEI

Caracterizarea termocinetică a reacției dintre iodura de metil și trietilamină, în soluție de nitrobenzen

C.Z.: 541.11: 547.412: 547

O instalație calorimetrică, construită anterior [3], a fost adaptată pentru determinări adiabatic-izoterme, în condiții controlate, de schimb de căldură cu exteriorul și viteză de agitare. Cu ajutorul acestei instalații, s-au găsit condițiile experimentale de determinare a constantei de viteză, din date termice pentru reacția dintre iodura de metil și trietilamină, în soluție diluată de nitrobenzen, pentru a elimina efectele termice de amestecare.

Constanta de viteză determinată la 25°C pentru reacția menționată, din date termice, are valoarea de $2{,}345 \times 10^{-2}$ l. mol^{-1} s^{-1}, comparabilă cu valoarea determinată prin metode clasice de către Borown [4] de $3{,}29 \times 10^{-2}$ l. $mol^{-1}s^{-1}$. Metoda poate fi aplicată pentru orice reacție exotermă, în soluție, al cărei timp de desfășurare este în jur de 2—3 ore.

A calorimetric installation previously built [3], was adapted to the isothermal — adiabatic measurements, under the controlled conditions of the heat exchange with the outside and of the stirrer rate. By means of this installation, the rate constant from the thermal data for the reaction of methyl iodide with triethylamine, in nitrobenzene, was evaluated. To avoid the thermal effect of the mixture, dilute solutions were used. The rate constant for the above reaction, determined at 25°C from the thermal data, has the value 2.345×10^{-2} l.mol^{-2} s^{-1}. The value is comparable with the one determined by Borown [4] by using classical methods (3.29×10^{-2} l. mol^{-1} s^{-1}). The method may be applied to any exothermal chemical reaction, in solution, whose reaction time is of 2—3 h, approximately.

Раннее сконструированная каролиметрическая установка была приспособлена для адиабато-изотермических определений в контролированных условиях теплообмена с внешней средой и скорости перемешивания. С помощью этой установки были найдены экспериментальные условия определения константы скорости из термических данных для реакции иодистого метила с триэтиламином в разбавленном растворе нитробензола, для исключения термических эффектов перемешивания. Константа скорости при 25°C для упомянутой реакции, из термических данных, равна $2{,}345 \times 10^{-2}$ л. $мол^{-1}$.$сек^{-1}$, что сопоставимо со значением, найденном Боровным классическими методами, (4) $3{,}29 \times 10^{-2}$ л.$мол^{-1}$.$сек^{-1}$. Метод может применяться для любой экзотермической реакцией в растворе, продолжительностью которой равна около 2—3 часов.

Studiul cinetic al reacțiilor chimice utilizînd date termice este relativ nou, mai ales cel referitor la utilizarea lor practică în domenii importante ale chimiei [1, 2].

Avînd în vedere importanța metodei pentru caracterizarea termocinetică a unor reacții chimice care sînt greu de urmărit prin alte metode, în laboratorul institutului a fost adaptată în acest scop o instalație calorimetrică care inițial a fost construită pentru studiul termochimic al unor reacții de polimerizare și policondensare [3] și s-a propus o metodă experimentală de determinare a parametrilor cinetici din date termice pentru reacții care decurg într-un interval de timp mai mare (între 60 și 160 min).

Prof. dr. CAMELIA BELDIE, chim. GHEORGHE NEMȚOI, dr. chim. ANA ONU și chim. NICOLAE AELENEI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Pentru stabilirea parametrilor cinetici pe cale termochimică, s-a luat în studiu reacția dintre iodura de metil și trietilamină.

Pentru a elimina efectele termice care însoțesc procesul de amestecare (dizolvare), s-a lucrat cu reactanți de puritate analitică în soluție diluată. În toate determinările, s-au introdus în vasul calorimetric 0,200 L soluție de iodură de metil în nitrobenzen, avînd concentrația de 0,036 mol. l^{-1}.

Soluția de trietilamină în același solvent, în proporție de 1:1 (în volume), a fost închisă într-o fiolă de sticlă cu pereți subțiri și termostatată în vasul calorimetric. Amestecarea reactanților s-a făcut prin spargerea fiolei. Cantitatea de soluție de trietilamină folosită a fost de 0,002 l.

Nitrobenzenul a fost purificat prin distilare fracționată la presiune redusă. Temperatura de lucru a fost de 25 ± 0,05°C.

Instalația calorimetrică prezentată în lucrarea [3] a fost adaptată determinărilor termocinetice, urmărindu-se îndeosebi următoarele aspecte:

Realizarea unor condiții de lucru adiabatic-izoterme prin corelarea a doi factori, și anume, stabilirea temperaturii din exteriorul sistemului calorimetric cu 2,5°C mai mică decît în interiorul vasului calorimetric, și reglarea vitezei de agitare în așa fel încît temperatura din vasul calorimetric să se mențină constantă cu o precizie de ± 0,005°C.

În cazul în care temperatura mediului înconjurător este egală cu temperatura din vasul calorimetric, oricît de lentă ar fi agitarea, se produce un efect termic suplimentar, chiar din momentul inițial al reacției.

Prin corelarea factorilor menționați se reduce schimbul de căldură cu mediul exterior prin părțile exterioare ale termometrului Beckmann (de precizie 0,01°C/div.), cu care se măsoară variația de temperatură și ale termometrului de control (cu o precizie de 0,1°C/div.).

Prin determinări repetate s-a constatat că temperatura se poate menține constantă, prin stabilirea vitezei de agitare și a temperaturii exterioare, timp de 1500 s.

Tabelul 1

τ, s	Temperatura citită pe termometru Beckmann	ΔT,	Q_t, J	$\frac{10^5}{Q_t}$	$\frac{10^5}{t}$
0	0,550	0	—	—	—
210	0,764	0,214	103,95	962	476
240	0,790	0,240	116,41	859	417
270	0,813	0,263	127,39	785	370
300	0,841	0,291	140,84	710	333
330	0,862	0,302	151,38	661	303
360	0,884	0,334	161,55	619	278
390	0,906	0,356	172,41	580	256
420	0,925	0,375	181,49	551	238
450	0,943	0,393	190,48	525	222
480	0,962	0,412	199,50	501	208
510	0,981	0,431	208,77	479	196
540	0,994	0,444	215,05	465	185
570	1,016	0,466	225,73	443	175
600	1,030	0,480	232,56	430	167
630	1,043	0,493	239,23	418	159
0	1,630	0	—	—	—
660	1,143	0,513	248,69	402	152
720	2,169	0,539	261,57	382	139
780	2,203	0,573	277,70	360	128
840	2,225	0,595	288,77	346	119
900	2,247	0,617	299,20	334	111
960	2,274	0,644	312,40	320	104
1020	2,300	0,670	324,78	308	98
1080	2,319	0,689	333,89	299	93
1140	2,340	0,710	344,00	291	88
1200	2,357	0,727	352,11	284	83
1260	2,377	0,747	362,06	276	79
1320	2,394	0,764	370,37	270	76
1380	2,406	0,776	376,22	266	73
1440	2,425	0,795	385,36	259	70
1500	2,435	0,805	390,17	256	67
1560	2,455	0,825	399,84	250	64
1620	2,465	0,835	404,69	247	62

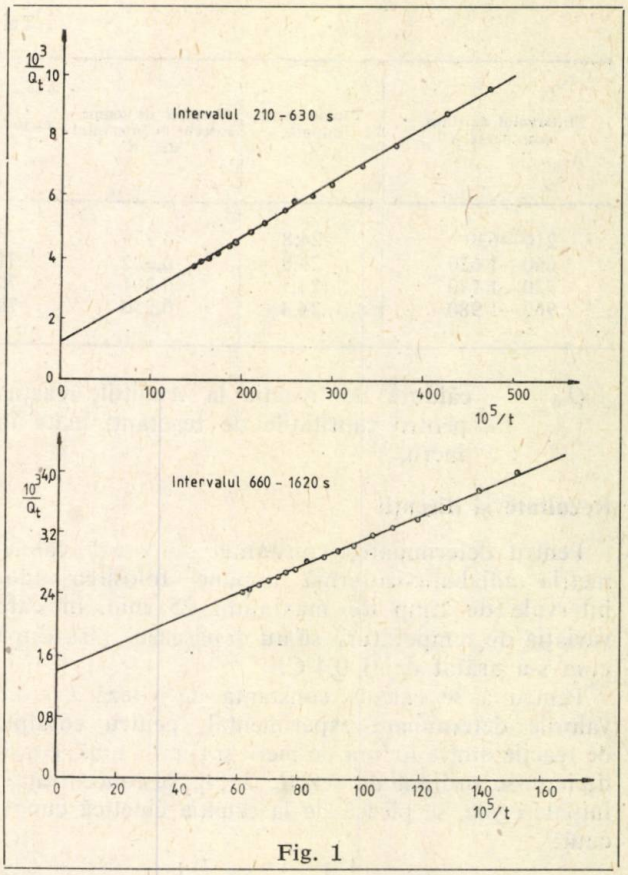


Fig. 1

Plecînd de la aceste considerente preliminarii, s-au făcut determinări termocinetice, pentru diferite intervale de timp, pentru care creșterea de temperatură nu depășește 0,4°C. În aceste condiții, s-a putut neglija influența temperaturii asupra constantei de viteză.

S-au determinat astfel căldurile de reacție. Q_t la diferite momente ale reacției și căldura de reacție la sfîrșitul reacției, Q_∞

Pentru exemplificare se prezintă în tabelul 1 valorile obținute pentru variația de temperatură și căldurile de reacție Q_t, pentru intervalele de timp de 210—630 și 660—1 620 s.

Pentru aceleași intervale de timp, în figura 2 se prezintă variația raportului $\frac{1}{Q_t}$ în funcție de $\frac{1}{t}$, care se vor utiliza ulterior, pentru determinarea grafică a lui Q_∞.

La sfîrșitul reacției, temperatura scade puțin și apoi scăderea rămîne constantă, aceasta datorîndu-se schimbului de căldură cu exteriorul. Amestecul de reacție a fost analizat cromatografic, pentru a ne convinge că întreaga cantitate de reactanți a reacționat.

Pentru mai multe determinări realizate în condiții identice, s-au obținut următoarele valori medii:

$$\Delta \overline{T} = 1{,}443\ ^\circ C$$

$$\overline{K} = 483{,}75\ J \cdot grd^{-1}$$

$$Q_\infty = -\ 698{,}05\ J$$

$$(\Delta H_r^0)_{298} = -\ 19{,}390\ kJ \cdot mol^{-1}$$

în care:

$\overline{K}$ este capacitatea calorică medie a sistemului calorimetric cu amestecul de reacție;

Tabelul 2

Intervalul de timp considerat, s	Temperatura inițială, °C	Variația de temperatură în intervalul dat, °C	$-Q_\infty$, J		$k \cdot 10^2$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$		$-(\Delta H_r^0)_{298} \times 10^{-3}$, J
			metoda grafică	metoda celor mai mici pătrate			
			(1)	(2)	(1)	(2)	
210—630	24,8	0,279	703,8	698,8	2,394	2,313	19,480
660—1 620	24,8	0,322	714,29	718,9	2,342	2,223	19,905
720—1 740	24,5	0,301	705,39	677,1	2,357	2,466	19,201
960—1 980	24,4	0,250	701,75	688,54	2,296	2,378	19,310

Q_∞ — căldura de reacție la sfîrșitul reacției pentru cantitățile de reactanți luate în lucru.

Rezultate și discuții

Pentru determinarea constantei de viteză, calorimetria adiabatic-izotermă impune folosirea unor intervale de timp de maximum 25 min, în care variația de temperatură să nu depășească (așa după cum s-a arătat deja) 0,4°C.

Pentru a se calcula constanta de viteză k_T din valorile determinate experimental, pentru entalpia de reacție dintre iodura de metil și trietilamină, considerîndu-se ordinul de reacție 2 [4], și concentrațiile inițiale egale, se pleacă de la ecuația cinetică cunoscută:

$$k_T = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) \qquad (1)$$

în care:

t este timpul de reacție;

a — concentrația inițială a reactanților;

x — cantitatea transformată la timpul t.

Ecuația termocinetică care corelează parametrii cinetici cu cei termochimici se bazează (așa după cum este cunoscut) pe proporționalitatea dintre viteza de reacție și căldura de reacție Q datorată evoluției reacției:

$$Q = n\left(\Delta H_r^0\right)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\Delta H_r^0\right)\frac{dn}{dt} = \left(\Delta H_r^0\right)\frac{dx}{dt}\,V \qquad (2)$$

în care:

n este numărul de moli dintr-un reactant;

V — volumul amestecului de reacție;

x — concentrația molară a reactantului considerat;

(ΔH_r^0) — căldura molară de reacție.

În cazul unei reacții unilaterale, dacă Q_∞ reprezintă căldura totală dezvoltată în timpul reacției, iar Q_0 cantitatea de căldură care însoțește procesele premergătoare reacției (amestecarea reactanților), atunci concentrația inițială (a) și cantitatea transformată, în unitatea de volum, la diferite momente ale reacției, pot fi exprimate cu ajutorul mărimilor termochimice prin relațiile:

$$a = \frac{Q_\infty - Q_0}{V\left(\Delta H_r^0\right)} \qquad (3)$$

și:

$$x = \frac{Q_t - Q_0}{V\left(\Delta H_r^0\right)} \qquad (4)$$

în care Q_t reprezintă căldura de reacție determinată la momentul t, cînd concentrația reactanților scade cu cantitatea x.

Avînd în vedere condițiile în care s-a lucrat, se poate aproxima $Q_0 = 0$, și în aceste condiții relațiile (3) și (4) devin:

$$a = \frac{Q_\infty}{V\left(\Delta H_r^0\right)} \qquad (3') \qquad \text{și} \qquad x = \frac{Q_t}{V\left(\Delta H_r^0\right)} \qquad (4')$$

Înlocuind valorile lui a și x date de relațiile (3') și (4') în ecuația (1), se obține:

$$k_T = \frac{1}{at}\left[\frac{Q_t}{Q_\infty - Q_t}\right] \qquad (5)$$

Prin rearanjarea termenilor, se ajunge mai departe la relația:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{at\,k_T\,Q_\infty} + \frac{1}{Q_\infty} \qquad (6)$$

Din relația (6) se vede că, reprezentînd grafic $\frac{1}{Q_t}$ în funcție de $\frac{1}{t}$ (fig. 2), se obține o dreaptă a cărei

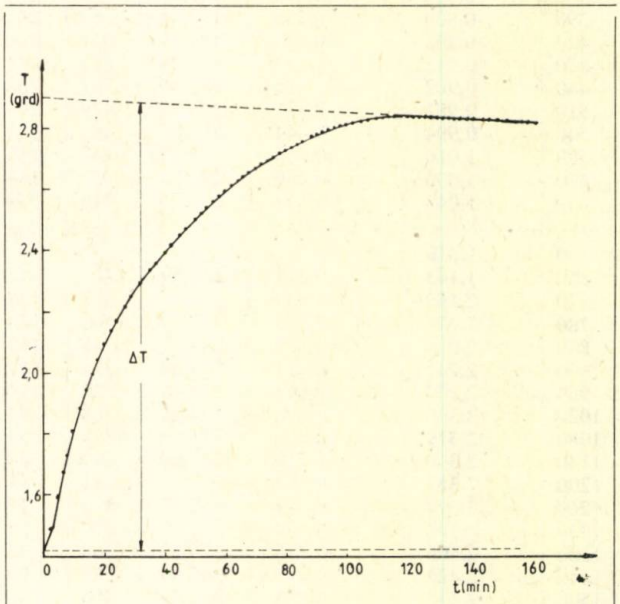


Fig. 2

pantă este:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{a\, k_T\, Q_\infty} \qquad (7)$$

iar intersecția cu ordonata dă valoarea $\frac{1}{Q_\infty}$, din care s-a calculat Q_∞. În concluzie, pe baza relației (6) din intersecția cu ordonata se poate calcula efectul termic global al reacției, iar din pantă, constanta vitezei de reacție.

În acest scop sînt necesare cantitățile de căldură care se degajă la diferite momente ale reacției.

Din relația (7) se obține astfel valoarea constantei de viteză. Q_t s-a calculat cu ajutorul expresiei:

$$Q_t = (\Delta T)_t \cdot \overline{K} \qquad (8)$$

în care $(\Delta T)_t$ reprezintă variația de temperatură la momentul t, iar $\overline{K}$ este, așa cum s-a văzut, capacitatea calorică a sistemului, care în condițiile specificate are valoarea medie de 483,75 J.grd^{-1}, determinată prin etalonare electrică.

Valorile Q_∞ determinate în acest mod concordă cu valorile experimentale (căldura de reacție la sfîrșitul reacției).

În tabelul 2, se redă o parte din valorile obținute. Valorile Q_∞ și k_T s-au calculat pe două căi: grafic (metoda 1) și utilizînd metoda celor mai mici pătrate (metoda 2).

Dacă se compară valoarea medie a constantei de viteză, obținută prin metoda calorimetriei adiabatic-izoterme, care este egală cu 0,02345, cu valoarea obținută prin metode clasice, de 0,0329, exprimată în aceleași unități și determinată în același solvent de către Borown [4], se constată o concordanță satisfăcătoare între cele două valori, constanta de viteză determinată calorimetric fiind ceva mai mică decît aceea determinată prin metoda clasică.

Concluzii

Din datele obținute experimental se poate trage concluzia că atît instalația calorimetrică, cît și metoda utilizată satisfac cerințele unor determinări termocinetice pentru reacții care decurg într-un interval de timp mai îndelungat, cu condiția ca pentru fiecare interval, din suita de determinări succesive, temperatura să nu depășească valoarea de 0,4°C.

Metoda poate fi utilizată pentru reacții care au loc într-un interval de timp de aproximativ 2—3 h.

Bibliografie

1. VÎLCU, R., CIOCĂZAN, I. și UZUM, A., Studii și cercetări chimice, **14**, nr. 12, 1966, p. 823.
2. VÎLCU, R. și CIOCĂZAN, I., Rev. Roumaine Chim. **14**, 1969, p. 429.
3. BELDIE, C., AELENEI, N., ONU, A. LAZĂR, D. Eur. Polymer J, **18**, 1982, p. 331.
4. BOROWN, E., J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 71.

Intrat în redacție: 27.I.1983

recenzii

* * * Werkstoffeinsatz und Korrosionsschutz in der chemischen Industrie, 3., stark überarbeitete Auflage. **Utilizarea materialelor și protecția anticorosivă în industria chimică, Ed. 3**, prelucrată, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982, 332 p.

Dezvoltarea, în continuare, a industriei chimice, mai ales în domeniul prelucrării țițeiului și petrochimiei — ceea ce implică mărirea extensivă și intensivă a fondurilor fixe — impune utilizarea materialelor și exploatarea instalațiilor, în măsură să facă față tuturor solicitărilor și influențelor, determinate atît de condițiile în care se desfășoară procesul tehnologic, cît și de mediul înconjurător. Importante mijloace și capacități de producție pot fi economisite prin micșorarea pierderilor provocate de coroziune, prin alegerea judicioasă a materialelor și prin protecția activă și/sau pasivă împotriva coroziunii a instalațiilor de orice fel. Ca amplitudine prevenirea și combaterea coroziunii cuprind întreaga „viață" a unei instalații chimice, de la planificarea construirii ei, pînă la exploatarea, întreținerea și repararea ei, inclusiv, iar conținutul problemelor ce le pune este deosebit de complex, multidisciplinar. Ținînd seama de amploarea și complexitatea obiectului cărții, numerosul colectiv de autori, specialiști din diferite domenii de activitate în problemele coroziunii, s-au străduit și au reușit să elaboreze cu deosebit succes un manual de referință, cu caracter net aplicativ, ce se adresează, deopotrivă, proiectanților de procese și de instalații, constructorilor și montorilor de instalații, tehnologilor, ce exploatează instalațiile, personalului, ce răspunde de întreținerea și repararea instalațiilor, precum și celor ce studiază ingineria materialelor, tehnica și chimia proceselor. Pentru a limita volumul cărții la dimensiuni uzuale, autorii au cuprins în carte numai aspectele fundamentale ce privesc utilizarea materialelor și combaterea coroziunii, actualizînd textele celor două ediții anterioare, elaborînd și introducînd texte noi acolo unde a fost necesar. Numeroasele tabele și diagrame îi oferă cititorului posibilitatea să-și formeze rapid o părere fundamentată despre comportarea materialelor, în diferite condiții de exploatare. Numeroasele referințe bibliografice, de la sfîrșitul fiecărui capitol al cărții, permit aprofundarea studiului individual, pe anumite aspecte, mai deosebite.

Capitolul I, intitulat „Principii privind utilizarea materialelor și protecția anticorozivă", subliniază, mai ales, împletirea cunoștințelor organizatorice cu cele de specialitate, în conceperea proceselor, pregătirea investițiilor, construirea, probarea și exploatarea instalațiilor chimice și oferă soluții pentru organizarea protecției anticorozive în instalațiile chimice și pentru alegerea economicoasă a materialelor și a procedeelor de protecție anticorozivă.

În capitolul II, „Materiale" (metalice, nemetalice), sînt descrise, mai amănunțit, utilizarea, proprietățile și prelucrarea acelor materiale, care intervin în construcția instalațiilor chimice, în cantități mai mari, sau datorită proprietăților lor specifice. Standardele și referințele bibliografice cuprinse în acest capitol permit aprofundarea studiului.

Capitolul III, „Medii agresive", prezintă comportarea materialelor, interesante din punct de vedere tehnic, în mediile cel mai frecvent întîlnite în instalațiile chimice (ape, sol, leșii, acizi, săruri și soluții de săruri, gaze, produse organice) și care provoacă defecțiuni și pierderi prin coroziune.

În capitolul IV, „Măsuri speciale de protecție", sînt descrise diferite procedee aplicate, tradițional, în condiții deosebite de agresivitate, ca, de exemplu, construcțiile ignifuge și antiacide, precum și procedee a căror aplicare mai largă impune, în parte, crearea unui anumit devans tehnico-științific, ca, de exemplu, protecția anticorosivă temporară și cea electrochimică.

Capitolul V cuprinde dezbaterea problemelor specifice, privind materialele și protecția anticorosivă în mari instalații chimice (pentru: prelucrarea primară a țițeiului, procesele de piroliză și de reformare cu abur, îngrășăminte chimice, materii prime pentru fibre chimice, PVC și PE de înaltă presiune, viscoză, furaje). Experiența acumulată în exploatarea instalațiilor, expusă în acest capitol, poate fi considerată, în foarte multe dintre cazurile prezentate, ca o completare a capitolului III. Cartea se încheie cu un index de subiecte. Prezentarea și execuția grafică a cărții sînt deosebit de îngrijite. Pentru specialiștii și studenții din țara noastră cartea poate servi ca excelent manual de referință.

M. GHERMAN

SAVEL MATACHE

Termolabilitatea substanţelor

IV. Scara de termolabilitate

C.Z.: 541.12

Folosind valorile numerice ale indicelui de termolabilitate, evaluat cu ajutorul unei teorii şi metode, elaborate de autor şi prezentate în lucrări anterioare, se propune ordonarea tuturor substanţelor după valorile crescătoare ale acestuia, obţinîndu-se « scara de termolabilitate». Aceasta facilitează unele calcule inginereşti curente şi poate fi utilizată, de asemenea, în cercetări cu caracter teoretic.

By using the numeric values of the thermolability index, evaluated by a method and a theory elaborated by the author and described in his previous works, this paper proposes the arranging of all substances according to their raising values, thus obtaining the "thermolability scale". This facilitates the performing of some routine engineering calculus and can also be used in theoretical research.

Используя численные значения коэффициента термонеустойчивости, разработанного автором при помощью теории и метода,представленных в предыдущие работы, предлагается упорядочение всех веществ по его возрастающим значениям, получая таким образом « шкалу термонеустойчивости ». Это позволяет упрощение текущих инженерных расчетов а также может быть использована в исследованиях теоретического характера.

1. Încercări de clasificare a substanţelor termolabile

Nevoia de a clasifica exact substanţele termolabile, de a le compara şi a face analogii de comportament ale acestora, a fost resimţită atît de cercetători, cît şi de inginerii din proiectare şi industrie.

Cu toate că termolabilitatea este o proprietate generală a substanţelor, aşa cum s-a arătat mai înainte, ea nu a putut fi definită pînă în prezent, independent de condiţiile de prelucrare într-un anumit utilaj.

În lucrările anterioare [1—5] s-au prezentat încercările mai vechi şi mai noi de ordonare a cunoştinţelor despre prelucrarea produselor termolabile. Hickman şi Embree [7] au încercat o clasificare a substanţelor termolabile atribuindu-le valori ale „riscului termic". Acestea nu sînt valori de calcul şi nu exprimă, decît cu aproximaţie, poziţia substanţei într-o eventuală scară de termolabilitate, în care ar fi trecute substanţele în ordinea stabilităţii termice la distilare.

În acest sens, valorile indicelui de „risc termic" introduse de Hickman şi Embree, pentru cîteva substanţe sînt edificatoare.

Dr. ing. SAVEL MATACHE Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice—Săvineşti.

Tabelul 1

Nr. crt.	Substanţa	Indicele de risc
1	Ulei de glicerină brut	3
2	Ulei rafinat	4
3	Hidrocarburi C_4-C_8	12—14

Aprecierea este mult prea grosieră şi nu poate fi folosită în calcul şi nici la modelarea proceselor.

Unii cercetători sugerează ordonarea substanţelor termolabile după valoarea temperaturilor de fierbere. Acest punct de vedere este justificat, dar departe de a fi corect. Termolabilitatea creşte cu greutatea moleculară dar şi cu o polifuncţionalitate a moleculei. Substanţe cu greutatea moleculară mai mare, pot fi mai stabile, decît altele cu greutate moleculară mai mică dar mai instabile structural.

Nici efectul termic al reacţiei de autodegradare nu poate fi un criteriu de clasificare.

Din punct de vedere termodinamic, forţa motoare pentru desfăşurarea reacţiei de autodegradare este variaţia energiei libere, ΔG.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

în care:

ΔH este variația entalpiei;

ΔS — variația entropiei;

T — temperatura.

Variația entropiei, ΔS, este în majoritatea cazurilor necunoscută, și determinarea ei este extrem de dificilă.

Reacțiile de autodegradare termică pot fi de:

— polimerizare; autocondensare (de tip crotonic, aldolic, etc.); scindare cu pierderea unui carbon funcțional; deschiderea carbociclurilor; ruperea lanțului molecular; dezaminări; deshidratări; decarboxilări; ciclizare etc.

Toate aceste reacții sînt legate de rearanjări moleculare, în care se rup legăturile cele mai slabe.

După P a u l i n g [6] valoarea căldurii de formare ΔH, poate fi utilizată ca „măsură a rezistenței legăturilor din moleculă". Evident, din motivele arătate, nici acest criteriu nu este satisfăcător.

După M o r t i m e r [7] rezistența legăturilor chimice se exprimă prin energia caracteristică acestora — energia de legătură. Valoarea absolută a căldurilor de formare, obținute prin calcul, în acest mod, nu caracterizează întotdeauna termolabilitatea substanței.

2. Definiția scării de termolabilitate

Conform definiției propuse de autor [1, 2, 5] pentru evaluarea cantitativă a proprietății de termolabilitate, urmează să se folosească viteza de degradare termică a substanței, în fază lichidă, la temperatura de fierbere, la presiunea atmosferică, exprimată în μ moli/s.

Termolabilitatea este un concept ingineresc, avînd semnificație, în special, în condițiile în care produsul este în fază lichidă și este supus unor operații de încălzire.

Pentru a putea compara între ele mai multe substanțe, se poate defini o scară de termolabilitate, în care acestea sînt clasificate în ordinea termolabilității.

Conform definițiilor propuse în [1, 2, 5], termolabilitatea descrie comportarea unei substanțe într-un reactor chimic ideal, cu deplasare totală, în care 1 mol. din aceasta, staționează la temperatura de fierbere, la presiunea atmosferică, timp de o secundă. Conversia molară, în aceste condiții, reprezintă cantitatea de substanță descompusă, respectiv viteza de autodegradare termică. În cele ce urmează, reactorul conform definiției va fi denumit „unitate echivalentă de reacție" (u.e.r.).

Se definește o substanță ipotetică etalon, pentru studiul proceselor de autodegradare termică ca fiind substanța care trecută printr-un reactor ideal cu deplasare totală cu un debit de 1 mol/s, la temperatura de fierbere și presiune atmosferică, suferă o transformare de 1 μ *mol/s.*

Substanței-etalon i se asociază o serie de proprietăți fizice și chimice, prin definiție, astfel alese sau corelate, încît conceptul și mărimile obținute prin utilizarea lui, să poată fi folosite pentru calcule inginerești curente.

În tabelul 2 se dau aceste caracteristici cu care s-a operat în această lucrare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE SUBSTANȚEI IPOTETICE ETALON

Nr. crt.	Proprietatea	Valoarea
1	Greutatea moleculară	100
2	Volum molecular, cm^3	100
3	Viscozitate la 20 °C, Cp	10
4	Densitatea, g/cm^3	1
5	Căldura de evaporare, kcal/mol	100
6	Temperatura de fierbere, °C	100
7	Energia de activare, cal/mol	5 000
8	Ordin de reacție	1
9	Factor preexponențial	0,05105241
10	Coeficienții din ecuația lui Antoine:	
	A	11,378
	B	5 000
	C	220

Orice substanță termolabilă trecută prin reactorul unitar ideal, în aceleași condiții ca substanța-etalon, respectiv la temperatura de fierbere și presiunea atmosferică, timp de o secundă se va transforma într-o proporție mai mare sau mai mică comparativ cu aceasta (μmoli/mol.s).

Raportul între cantitatea descompusă din substanța investigată și substanța-etalon, definește chiar poziția de pe scara de termolabilitate.

Cu alte cuvinte, poziția unei substanțe, în scara de termolabilitate, exprimă indirect reactivitatea acesteia comparativ cu o substanță-etalon standard, în condiții de fierbere.

Ținînd seama de cele expuse, termolabilitatea poate fi definită și ca raportul dintre cantitatea de substanță investigată descompusă la trecerea prin reactorul unitar ideal la temperatura de fierbere, la presiunea atmosferică, timp de o secundă și cantitatea de substanță-etalon în aceleași condiții

Astfel definită, termolabilitatea exprimă cantitativ și reactivitatea relativă în condiții de fierbere.

În acest fel, este posibil de comparat, în aceleași condiții, toate substanțele cunoscute, și prin intermediul raportului cu substanța-etalon se poate prezice comportarea acestora într-un anumit tip de echipamente de distilare-rectificare.

La rîndul lor, echipamentele de distilare și rectificare, se pot clasifica, în funcție de modul lor de „comportare" la prelucrarea substanței-etalon, obținîndu-se o „scară de utilitate" a acestora.

Acest mod de examinare este sugerat de concepția lui Kafarov asupra reactoarelor echivalente (9), definite de acesta ca reactoare chimice cu „eficacitate egală", respectiv, productivitate egală, dar avînd modele de curgere și durate de staționare diferite.

Pentru înscrierea, în scara de termolabilitate, a unei noi substanțe investigate este necesară cunoașterea termolabilității. Pentru determinarea acesteia este necesară cunoașterea parametrilor cinetici ai reacției de autodegradare termică.

Determinarea indicelui de termolabilitate se poate face utilizînd metoda propusă de autor în lucrările anterioare [1—5]. S-au investigat, în acest mod, pentru prima dată în literatură, un număr de substanţe termolabile.

Prezentarea acestor cercetări face obiectul unor comunicări separate.

Mărimile obţinute, ordonate după valorile lor crescătoare, stau la baza întocmirii unei clasificări a substanţelor, avînd drept criteriu proprietatea de termolabilitate, definită cantitativ în modul amintit.

3. Ordonarea substanţelor în „scara de termolabilitate"

În tabelul 3 este prezentată scara de termolabilitate a substanţelor, realizată pe baza datelor experimentale comunicate în [2—5].

Acest tabel ar putea fi dezvoltat de cercetările anilor viitori, colecţia de date obţinute putînd uşura considerabil munca cercetătorilor, proiectanţilor şi inginerilor din industrie.

Substanţele trecute în tabel, au fost oferite autorului de problemele ridicate de dezvoltările industriale pe platformele Săvineşti, Făgăraş, Borzeşti, Rm. Vîlcea.

Trebuie menţionat că, ele au ajuns obiectul preocupărilor autorului, în mod special, în legătură cu dificultăţile tehnologice de purificare înaintată ca produse termolabile.

Tabelul 3
SCARA DE TERMOLABILITATE A SUBSTANŢELOR

Nr. crt.	Substanţa	Termolabilitatea (viteza de degradare la temperatura de fierbere, 10^{-6} moli/s
1	Substanţa-etalon	1
2	Orto-diclorbenzen	114
3	Para-nitroetilbenzen	551
4	Orto-nitroetilbenzen	873
5	Fenol	1 207
6	Trimetilolpropan	1 820
7	Caprolactamă	2 658
8	Para-nitrotoluen	4 115
9	Acid fumaric	5 125
10	Meta-nitroetilbenzen	5 487
11	Acid cinamic	14 263

Din examinarea scării de termolabilitate, în afară de informaţiile legate de comportarea substanţelor, în condiţii identice, pot rezulta şi informaţii tehnologice importante. Astfel, studiul termolabilităţii celor trei izomeri ai nitroetilbenzenului arată că izomerul meta este cel mai instabil termic. Procesul de separare trebuie conceput şi condus în aşa fel, încît să se ţină seama de această proprietate.

4. Influenţa prezenţei substanţelor străine asupra termolabilităţii produselor

Teoria şi metoda propusă de M a t a c h e şi colab. [1—5] şi rezultatele folosirii ei concrete — scara de termolabilitate a substanţelor — se poate aplica şi produselor tehnice cu diferite nivele de puritate sau în amestec cu alte substanţe, aşa cum rezultă din diferite operaţii dintr-un flux tehnologic.

În acest caz, impurităţile sau substanţele în amestec au rol de catalizator care inhibă sau accelerează reacţia de autodegradare termică a produsului termolabil.

În majoritatea cazurilor, un produs tehnic impur se descompune mai rapid la distilare decît produsul pur.

Practicienii din industrie cunosc faptul că în anumite situaţii, înainte de efectuarea unei purificări avansate a unui produs termolabil, în condiţii tehnice pretenţioase, se introduce o operaţie de „precurăţire". Prin aceasta se îndepărtează o serie de substanţe care ar avea efecte catalitice în timpul efectuării operaţiei de purificare a produsului termolabil.

De asemenea se citează cazul distilării bisfenolului A, produs cu termolabilitate ridicată, care este stabilizat cu adaosuri de amine terţiare.

În cazul în care se tratează produse impure, cu tehnica descrisă, cercetările legate de determinarea principalilor parametri cinetici ai reacţiei de degradare trebuie efectuate direct pe produsul tehnologic cu compoziţia staţionară care rezultă din fabricaţie.

În acest caz se va determina o constantă aparentă de viteză, un ordin aparent etc. care nu au semnificaţie ştiinţifică şi care se pot utiliza numai pentru calcule inginereşti.

5. Influenţa presiunii asupra poziţiei substanţelor în scara de termolabilitate

În această lucrare, s-a arătat că presiunea de vapori şi constanta vitezei de degradare variază după legităţi apropiate. Pe de altă parte, variaţia logaritmului presiunii de vapori cu temperatura este cu oarecare aproximaţie aceeaşi pentru majoritatea substanţelor (fig.1).

Ca urmare, este de aşteptat ca poziţia relativă a substanţelor, în scara de termolabilitate, să rămînă aceeaşi la presiuni diferite de cea atmosferică.

Structura formal identică, matematic, a ecuaţiilor Arhenius şi Antoine, sesizată încă de H i c k m a n şi E m b r e e [7], permite să se afirme că, poziţia substanţelor în scara de termolabilitate, la presiuni diferite, se păstrează în acelaşi raport.

Aplicînd ecuaţia lui Arhenius, în forma ei cea mai generală, pentru determinarea constantelor vitezelor reacţiilor de degradare, la două temperaturi diferite, se constată că se obţine o expresie formal identică din punct de vedere matematic cu cea dedusă din ecuaţia lui Clausius-Clapeyron pentru determinarea presiunii de vapori la temperaturi diferite.

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{\Delta E}{2{,}3\ R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log p_2 - \log p_1 = \frac{\Delta H}{2{,}3\ R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

în care:

k_1, k_2 sînt constantele de viteză ale reacţiilor de autodegradare termică;
ΔE — energia de activare a reacţiei de degradare termică, cal/mol;
R — constanta universală a gazelor, cal/mol°C;
T — temperatura absolută, K;
ΔH — entalpia de evaporare, cal/mol;
p — presiunile de vapori.

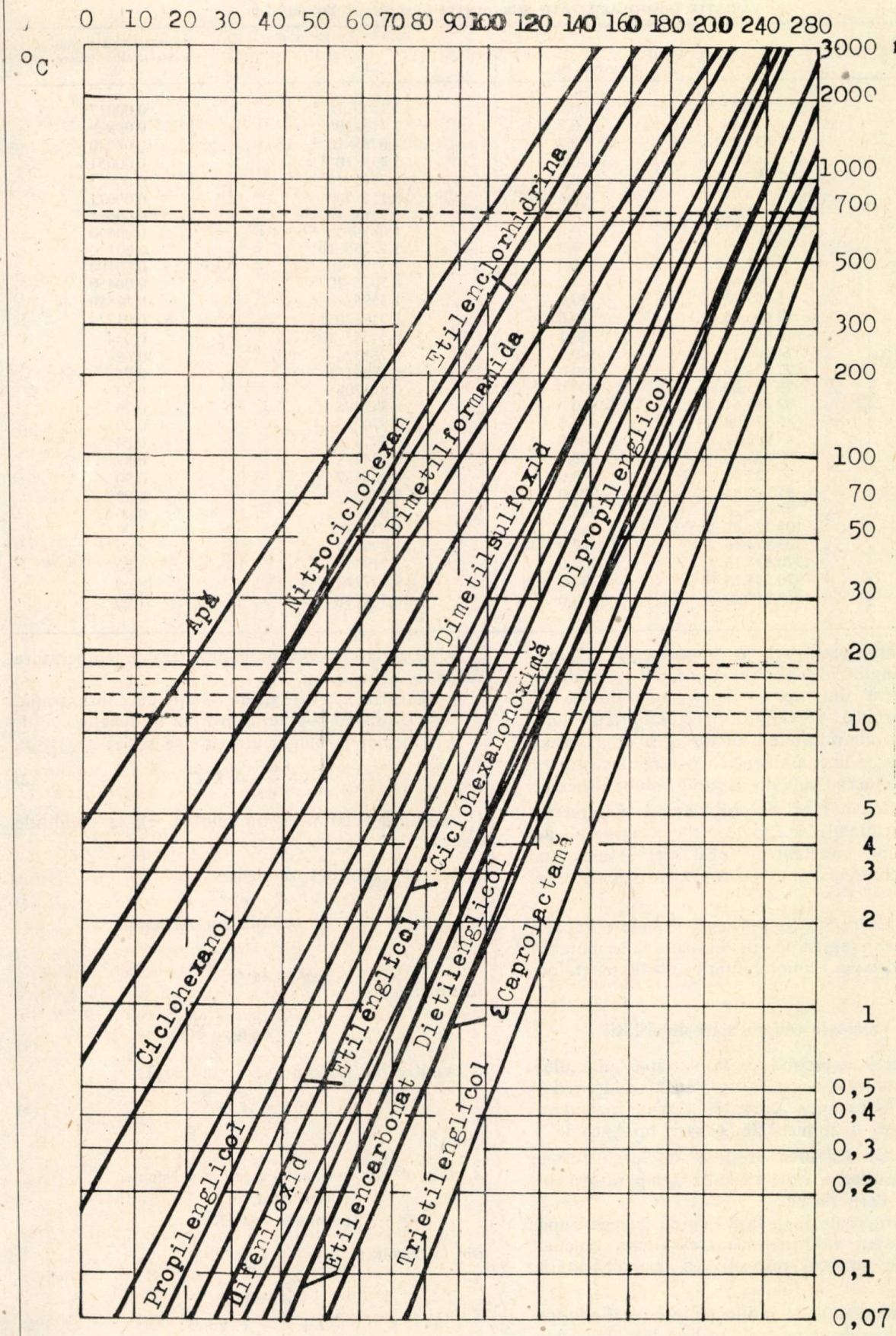


Fig. 1. Variația presiunii de vapori cu temperatura pentru cîteva produse termolabile.

Tabelul 4

VARIAȚIA TERMOLABILITĂȚII SUBSTANȚEI ETALON CU PRESIUNEA

Nr. crt.	Presiunea			Termolabilitatea substanței etalon (micromoli/s)
	Pa	mm Hg	ata	
1	13,33	0,1	$1{,}3595 \cdot 10^{-4}$	0,00017
2	26,66	0,2	$2{,}719 \cdot 10^{-4}$	0,00029
3	39,997	0,3	$4{,}0785 \cdot 10^{-4}$	0,00040
4	53,33	0,4	$5{,}438 \cdot 10^{-4}$	0,00051
5	66,661	0,5	$6{,}7975 \cdot 10^{-4}$	0,00061
6	79,99	0,6	$8{,}157 \cdot 10^{-4}$	0,00071
7	93,325	0,7	$9{,}5165 \cdot 10^{-4}$	0,00081
8	106,657	0,8	$1{,}0876 \cdot 10^{-3}$	0,00090
9	119,99	0,9	$1{,}22355 \cdot 10^{-3}$	0,00100
10	133,322	1,0	$1{,}3595 \cdot 10^{-3}$	0,00100
11	666,61	5,0	$6{,}7975 \cdot 10^{-3}$	0,00450
12	1 333,22	10,0	$1{,}3595 \cdot 10^{-2}$	0,00880
13	2 666,44	20,0	$2{,}719 \cdot 10^{-2}$	0,017
14	6 666,1	50,1	$6{,}79755 \cdot 10^{2-}$	0,044
15	74 660,32	560,0	0,761326	0,68
16	77 326,76	580,0	0,7885158	0,71
17	79 993,20	600,0	0,815706	0,74
18	82 659,64	620,0	0,842896	0,76
19	85 326,08	640,0	0,870086	0,80
20	87 992,52	660,0	0,8973	0,84
21	90 658,96	680,0	0,92447	0,87
22	93 325,40	700,0	0,951657	0,90
23	95 991,84	720,0	0,978847	0,93
24	98 658,28	740,0	1,00603	0,96
25	101 324,72	760,0	1,03323	1,00
26	303 974,16	2280,0	3,099683	4,00
27	370 635,16	2780,0	3,77944	5,20
28	970 584,16	7280,0	9,897233	19,00
29	1013 247,20	7600,0	10,332276	21,00

Această observație are o importanță practică deosebită. Inginerul chimist cunoscînd termolabilitatea relativă din scara de termolabilitate, la presiune normală și variația termolabilității substanței-etalon cu presiunea, poate aproxima rapid comportamentul unei asemenea substanțe investigate în condiții de lucru sub vid sau sub presiune ridicată.

Pentru calcule mai precise, avînd parametrii cinetici determinați, se poate rula programul de calcul utilizînd constantele substanței investigate, pentru a determina valori corecte pentru condițiile studiate.

O primă informație importantă se poate căpăta numai prin examinarea poziției în scara de termolabilitate și a variației termolabilității substanței-etalon cu presiunea.

6. Influența presiunii asupra termolabilității

Variația presiunii conduce la variația punctului de fierbere conform ecuației lui Clausius-Clapeyron, cunoscută în practica curentă, într-o formulare particulară, sub denumirea de „ecuația lui Antoine".

Creșterea sau scăderea presiunii de lucru atrage după sine creșterea sau scăderea temperaturii în faza lichidă care fierbe.

Variația temperaturii în fază lichidă, atrage după sine modificarea valorii constantei vitezei reacției de degradare termică, respectiv, a termolabilității (fig. 2).

Modelul matematic al influenței presiunii asupra termolabilității substanțelor va utiliza deci ecuațiile:

— de variație a presiunii de vapori cu temperatura (ecuația Antoine sau ecuația Clausius-Clapeyron);

— de variație a constantei de viteză cu temperatura (ecuația Arhenius);

— de variație a vitezei de reacție cu concentrația.

Pentru substanța-etalon, ordinul de reacție $n = 1$. Prin urmare, ecuația cinetică se scrie:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K \cdot C \qquad (2)$$

Integrînd ecuația în limitele $(0, \tau)$, la condițiile inițiale:

$C(0) = 1$, se obține:

$$C = e^{-K\tau} \qquad (3)$$

sau ținînd cont de ecuația lui Arhenius:

$$K = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

rezultă:

$$c = e^{-k_0 \cdot \tau \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} \qquad (4)$$

Ecuația lui Antoine se formulează:

$$\ln p = A \frac{B}{t + C} \qquad (5)$$

unde:

A, B și C sînt constante specifice substanței

t — temperatura, °C;

p — presiunea, mm Hg;

Din (5) rezultă:

$$t = \frac{B}{A - \ln p} - C$$

$t + C = T$, adică:

$$T = \frac{B}{A - \ln p} \qquad (6)$$

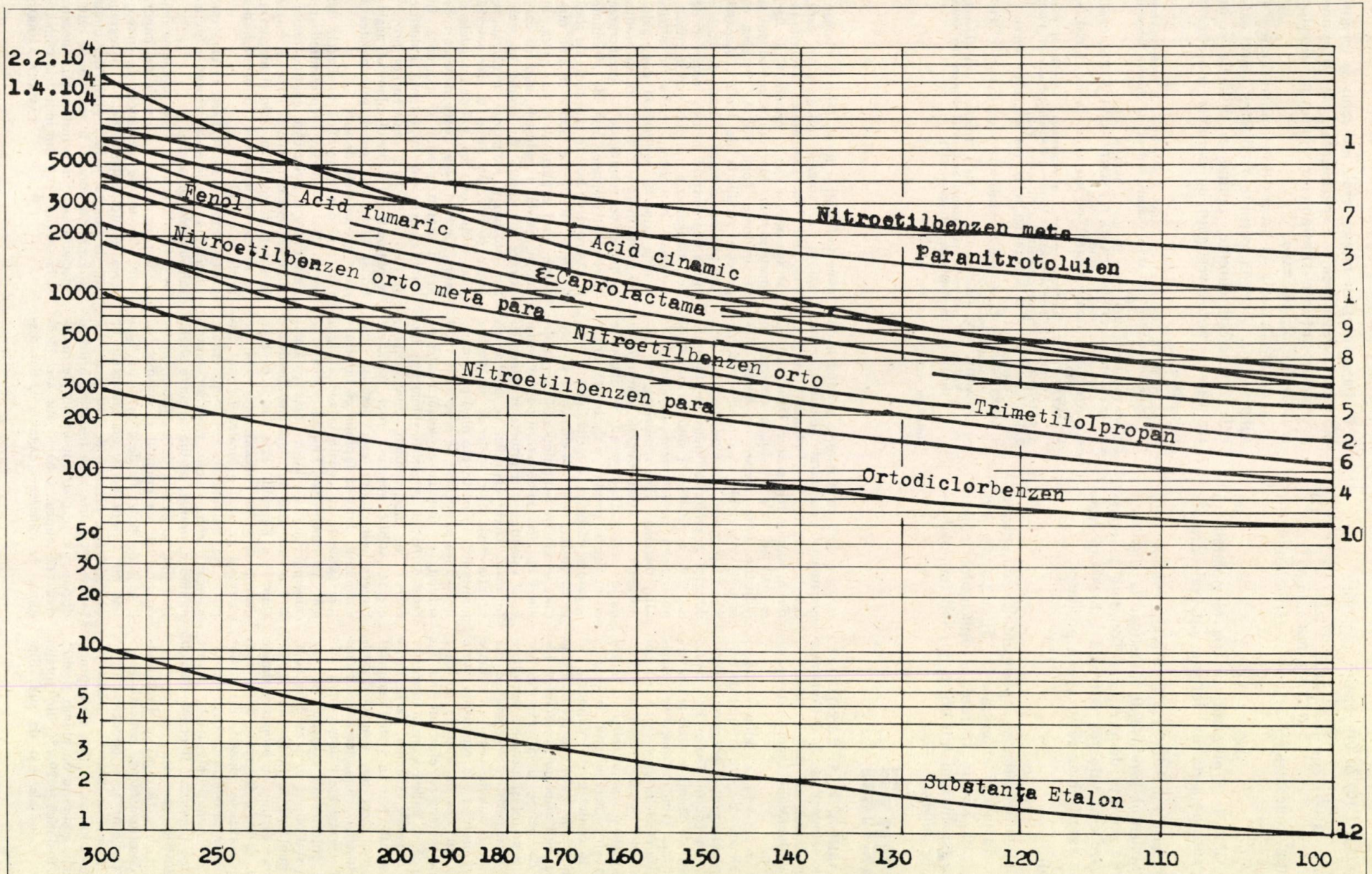


Fig. 2. Variația termolabilității cu temperatura.

Introducînd (6) în (4) rezultă expresia:

$$C = \exp.\left[-k\,\frac{1}{60}\,\exp.\left(\frac{-\Delta E}{R(273 + B/A - \ln p)}\right)\right] \quad (7)$$

Variaţia concentraţiei respectiv, termolabilitatea va fi:

$$\Delta C = 1 - C \quad (8)$$

În tabelul 4 se prezintă variaţia termolabilităţii pentru substanţa-etalon, într-un interval larg de presiuni.

Cu ajutorul tabelelor 3 şi 4, se poate evalua rapid comportamentul produsului investigat la distilarea în diferite condiţii de presiune. Totodată se poate stabili care este valoarea potrivită a presiunii reziduale, la care trebuie să se distile produsul.

Concluzii

Rezultatele teoretice şi experimentale, comunicate de autor în lucrări anterioare [1—5] au permis dezvoltarea, în această lucrare, a aplicaţiilor noilor concepte şi mărimi introduse, privind termolabilitatea substanţelor.

Pe baza valorilor numerice ale indicelui de termolabilitate, determinate experimental, se propune ordonarea tuturor substanţelor conform valorilor crescătoare ale acestuia.

Se obţine în acest fel „scara de termolabilitate" a substanţelor. Aceasta permite facilitarea unor calcule inginereşti curente, putînd fi utilizate şi în realizarea unor investigaţii cu caracter teoretic.

Bibliografie

1. MATACHE, S. „Evaluarea cantitativă a proprietăţii de termolabilitate a substanţelor". Al II-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti 10—14 sept. 1980.
2. MATACHE, S., Rev. Chim. 34, nr. 10, 1983, p. 905
3. MATACHE, S., CORDUNEANU, D., BORDEIANU, A, Rev. Chim. 34, nr. 11, 1983, p. 1010.
4. MATACHE S., CORDUNEANU, D., Rev. Chim. 34, nr. 12, 1983, p. 1110.
5. MATACHE. S. „Purificarea înaintată a substanţelor termolabile prin rectificare", Teză de doctorat Institutul Politehnic-Bucureşti, 1982.
6. PAULING, L. Chimie generală, Ed. Ştiinţifică, 1972.
7. HICKMANN, K.C.D. şi EMBREE, N. D., Ind. Eng. Chem. 49, nr. 1. 1948, p. 135.
8. MORTIMER, C. T., „Călduri de reacţie şi rezistenţa legăturilor", Pergamont Press, 1962.
9. KAFAROV, V. V., Fundamentals of Mass Transfer, Gas.—Liquid, Vapour — Liqid and Liquid-Liquid Systems (Traducere din limba rusă), 1, Mir Publishers, Moscova. 1975.

Intrat în redacţie: 15. IV. 1983

recenzii

F. HABASHI şi F. A. BASSYOUNI: Mineral Resources of the Arab Countries. **Resursele minerale ale ţărilor arabe.** Ed. Chemecon Publishing Limited, London, 1981, 60 p.

Lucrarea reprezintă a doua ediţie a cărţii publicate de către Grupul de cercetare a problemelor de energie şi resurse naturale, din cadrul Secţiei Economice a Facultăţii de Ştiinţe Sociale a Universităţii Laval, avînd ca obiective principale analiza efectelor exploatării energiei şi a resurselor naturale asupra economiei naţionale şi studiul relaţiilor dintre producţia şi comercializarea resurselor naturale, în contextul internaţional.

În prezent, ţările arabe sînt cel mai bine cunoscute sub aspectul rezervelor lor enorme de petrol şi al exporturilor intense de petrol şi produse petroliere în vest. Caracteristicile geografice ale acestor ţări, şi anume, faptul că o mare parte a suprafeţei lor reprezintă vaste deşerturi, au dus la situaţia în care explorările geologice efectuate nu au permis, încă, să se descopere în întregime bogăţiile minerale existente. Ţările menţionate se află într-un stadiu incipient de industrializare, iar, pentru dezvoltarea industriei, cunoaşterea resurselor de materii prime are o importanţă primordială. Informaţiile existente, în acest domeniu, sînt puţine şi, în mod frecvent, ele sînt publicate în limbi greu accesibile. Autorii cărţii şi-au propus să umple acest gol, printr-o încercare de a trece în revistă resursele minerale ale ţărilor arabe, resurse ce constituie baza dezvoltării multor ramuri industriale, printre care un loc important îl ocupă dezvoltarea industriei chimice.

Cartea cuprinde 18 capitole. În capitolul I, se descriu resursele minerale generale din ţările arabe şi ponderea lor în resursele mondiale. Sînt menţionate resursele de minereu de fier, de cupru şi de mangan, resursele de plumb şi zinc, de rocă fosfatică — 29,4% din totalul resurselor mondiale — şi de sulf. Sînt indicate date cu privire la producţia de minereuri şi concentrate de stibiu, crom, cobalt, cupru, fier, plumb, mangan, pirită, staniu, itriu şi zinc. De asemenea, se dau cifre de producţie realizate în industria unor metale ca fierul, aluminiul, plumbul, mercurul, argintul, staniul şi zincul. În mod deosebit, este descrisă dezvoltarea industriei oţelului. Separat, se analizează situaţia industriei mineralelor nemetalifere, în special, a rocii fosfatice, care reprezintă, ca importanţă, a doua bogăţie naturală a ţărilor arabe, după petrol. Se dau cifre cu privire la producţia de barită, argile şi caolin, cărbune, fluorită, ghips, marmoră, fosfat, sare, sulf elementar şi produse secundare conţinînd sulf. Se subliniază importanţa cercetării pentru o mai bună valorificare a resurselor minerale. În următoarele capitole, se analizează situaţia resurselor minerale în fiecare ţară arabă, în parte, ele fiind prezentate în ordinea alfabetică. Se descrie, în mod succint, şi situaţia exploatării acestor resurse. Astfel, Algeria exploatează minereuri de fier, plumb, zinc, cupru, argint, stibiu, mercur, roci fosfatice. Situaţia din Egipt este descrisă mai amănunţit, datorită faptului că informaţiile existente cu privire la această ţară sînt mai numeroase. Egiptul exploatează minereuri de fier, mangan, rocă fosfatică. Are o industrie de aluminiu. Industria chimică a Egiptului este destul de bine dezvoltată şi se bazează, îndeosebi, pe petrol şi pe gaze naturale. Egiptul dispune de minereuri conţinînd titan, mangan, crom, staniu, wolfram, tantal, molibden, uraniu, beriliu şi multe altele. În Egipt, se găsesc, de asemenea, pietre ornamentale ca granitul şi marmora şi o serie de materiale de construcţie. Statele din Golful Persic au zăcăminte de cupru, Iracul dispune de sulf şi fosfaţi, Iordania exportă rocă fosfatică brută şi dispune de resurse importante de minereuri de cupru. Libanul nu are zăcăminte de minereuri metalifere, dar dispune de fosfaţi şi argile. Libia are bogate resurse de mangan, sulf şi altele, care, însă, nu sînt exploatate. Mauritania extrage pentru export minereuri de fier, cupru şi itriu. Marocul ocupă al doilea loc în lume, după S.U.A., în ceea ce priveşte producţia de fosfaţi. Această ţară produce o mare varietate de materii prime neprelucrate inclusiv minereuri de fier, mangan, zinc, plumb, cupru, cobalt, wolfram, molibden, beriliu şi altele. Arabia Saudită exploatează doar ghipsul şi marmora şi fabrică sulf ca produs secundar ce rezultă de la prelucrarea petrolului; dispune, însă, de zăcăminte de cupru şi de bogate zăcăminte de rocă fosfatică. Resursele Somaliei sînt modeste, fiind exploatată numai sarea. În Sudan, există o industrie minieră care extrage minereuri de crom, mangan, fier, precum şi magnezită, mică, ghips, argile şi sare. În Siria, se exploatează doar rocile fosfatice, ghipsul, argilele şi sarea, deşi în ţară există minereuri de fier şi uraniu, precum şi marmoră. În Tunisia, există o importantă industrie de fosfaţi; pe baza minereurilor proprii se obţine fierul şi oţelul, plumbul, argintul şi altele. În Yemen, se exploatează doar zăcămintele de sare.

Din regiunea geografică analizată, fac parte Marea Roşie, reprezentînd un mediu marin unic, care conţine importante rezerve minerale şi Israelul, bogat în săruri de sodiu, potasiu şi magneziu, ce se extrag împreună cu bromul, din apele Mării Moarte.

Cartea conţine 34 de hărţi în care este specificată amplasarea resurselor minerale ale ţărilor arabe.

În perioada actuală, cînd problema materiilor prime este deosebit de importantă şi acută pe plan mondial, cunoaşterea acestor aspecte pentru o regiune atît de bogată şi încă puţin dezvoltată şi explorată poate fi extrem de utilă specialiştilor din industria ţării noastre şi în special celor din industria chimică.

TAMARA AMBRUŞ

GHEORGHE PÂRLEA

Adsorbția unor produse fenolice din soluții apoase pe pământ adsorbant Sondafin

C.Z.: 547.562.1:661.183.1

În lucrare se prezintă studiile privind adsorbția fenolului și o-crezolului din soluții apoase pe pământ adsorbant Sondafin. S-a stabilit că procesul de adsorbție este descris de către o izotermă de tip Dubinin. Prin intermediul izotermei s-a calculat cantitatea maximă de substanță care ar putea fi adsorbită și unele mărimi caracteristice sistemului. Datele experimentale permit stabilirea numărului minim de extracții consecutive și cantitatea de pământ adsorbant necesară extragerii cantitative a compușilor fenolici din soluții apoase.

The paper presents the studies on the adsorption of phenol and o-crezole from aqueous solutions on adsorbant earth Sondafin. The fact was established that the adsorption process is described by a Dubinin type isotherme. By means of the isotherme the maximum amount of substance which could be adsorbed and some values characteristic of the system were calculated. The experimental data allow the establishing of the minimum number of subsequent extractions and the quantity of adsorbant necessary to quantitatively extract the phenolic compounds from aqueous solutions.

В работе описано изучение адсорбции фенола и о-крезола из водных растворов на адсорбирующей земле зондафин. Было установлено, что процесс адсорбции описывается изотермой типа Дубинин. С помощью этой изотермы расчитывались максималное количество вещества которое могло бы адсорбироваться, а также некоторые свойственные величины система. Экспериментальные данные позволяют расчитывать минимальное число последовательных экстракций и количество адсорбирующей земли, необходимой для количественного извлечения фенольных соединений из водных растворов.

Proprietățile adsorbante ale unor substanțe solide, inclusiv ale pământurilor adsorbante, depind atît de natura lor, cît și de natura adsorbatului. Utilizarea acestora la extracția diferitelor substanțe din soluții apoase impune cunoașterea caracteristicilor sistemului adsorbant-adsorbat.

Purificarea apelor cu conținut de fenol și derivați ai acestuia este deosebit de importantă; de aceea, în literatură sînt descrise procedee de extracție a compușilor fenolici din soluții apoase [1—5].

În lucrare se prezintă rezultatele obținute la extracția fenolului și *o*-crezolului din soluții apoase pe pământ adsorbant de tip Sondafin (Baia Mare).

Determinările experimentale s-au efectuat în soluții apoase cu volume de cîte 50 ml; conținutul de compuși fenolici a fost cuprins între 1 și 5 g/l; s-au utilizat cantități de 0,5 pînă la 1,5 g pământ adsorbant. Probele au fost agitate timp de 2 h la temperatura de 20°C, după care au fost centrifugate 10 min la o turație de 2 500 rot/min, cu o centrifugă $T_{32}A$. Conținutul de compus fenolic a fost determinat spectrofotometric prin reacția cu clorură ferică [6]. În acest scop a fost utilizat un spectrofotometru VSU-2P cu etalonare prealabilă.

Cantitatea de substanță adsorbită s-a calculat după relația:

$$A = (C_0 - C) \cdot V/1000 \cdot m \qquad (1)$$

în care:

C_0 este concentrația inițială a soluției, g/l;
C — concentrația de echilibru a soluției, g/l;
V — volumul soluției luat în lucru, ml;
m — masa adsorbantului, g.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Într-o lucrare anterioară [7], utilizîndu-se expresia izotermei de tip Dubinin, pentru caracterizarea pământului adsorbant Sondafin (Baia Mare), s-a constatat că valoarea exponentului x este aproximativ 2; în acest caz, ecuația izotermei de adsorbție poate fi scrisă sub forma:

$$\log A = \log A_{max} - K(\log C_s/C)^2 \qquad (2)$$

în care:

A_{max} este cantitatea maximă de substanță care ar putea fi adsorbită;
K — coeficient caracteristic sistemului adsorbant-adsorbat.

Dr. ing. GHEORGHE PÂRLEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia"-Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

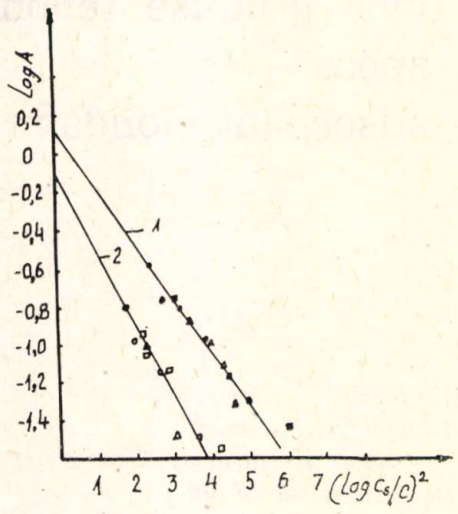


Fig. 1. Dependența log A în funcție de (log C_S/C)²:
1 — fenol; *2* — *o*-crezol.

Tabelul 1

VALORILE EXPERIMENTALE ALE CONCENTRAȚIEI DE ECHILIBRU ȘI VALORILE ADSORBȚIEI PENTRU DIVERSE CANTITĂȚI DE PĂMÎNT ADSORBANT LA CONCENTRAȚII INIȚIALE DIFERITE DE FENOL

m, g / C_0, g/l	0,5		1,0		1,5	
	C, g/l	A, g/g	C, g/l	A, g/g	C, g/l	A, g/g
1	0,5	0,05	0,3	0,035	0,2	0,027
2	0,95	0,105	0,67	0,065	0,58	0,047
3	1,37	0,163	0,87	0,106	0,73	0,076
4	1,85	0,215	1,18	0,141	0,97	0,101
5	2,32	0,268	1,48	0,176	1,18	0,127

Tabelul 2

VALORILE EXPERIMENTALE ALE CONCENTRAȚIEI DE ECHILIBRU ȘI VALORILE ADSORBȚIEI PENTRU DIVERSE CANTITĂȚI DE PĂMÎNT ADSORBANT LA CONCENTRAȚII INIȚIALE DIFERITE DE *o*-CREZOL

m, g / C_0, g/g	0,5		1,0		1,5	
	C, g/l	A, g/g	C, g/l	A, g/g	C, g/l	A, g/g
1,046	0,72	0,0326	0,5	0,0273	0,43	0,0205
2,093	1,4	0,0693	1,2	0,0446	1,1	0,0331
3,132	2,09	0,104	1,76	0,0686	1,67	0,0487
4,186	2,63	0,156	1,93	0,113	1,77	0,080

Luînd din tabele concentrația de saturație pentru ambii compuși fenolici la temperatura respectivă și reprezentînd grafic log A în funcție de (log C_s/C)², s-au obținut rezultatele din figura 1.

Se constată o dependență liniară în jurul aceleiași valori, independent de concentrația inițială sau de masa adsorbantului, ceea ce dovedește că fenomenul de adsorbție este descris satisfăcător de o astfel de izotermă.

Din panta dreptelor s-a calculat tg $\alpha = K$, iar din ordonata la origine A_{max}. Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE CANTITĂȚII MAXIME DE SUBSTANȚĂ CARE AR PUTEA FI ADSORBITĂ ȘI ALE COEFICIENTULUI CARACTERISTIC

Substanța	A_{max}, g/g	K
Fenol	1,349	0,295
o-Crezol	0,813	0,410

Conform datelor din literatură [8—11], coeficientul K este dat de relația:

$$K = B\,T^2/\beta^2 = D\,R^2T^2/2{,}303\beta^2 \qquad (3)$$

unde:

B este constantă structural energetică ce caracterizează pămîntul adsorbant;

β — coeficient de afinitate caracteristic adsorbatului.

Cunoașterea lui K permite determinarea caracteristicilor sistemului absorbant-adsorbat.

În relația (3), raportul D/β^2 este caracteristic sistemului, iar valorile lui, precum și valorile lui β sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORILE RAPORTULUI D/β^2 ȘI ALE COEFICIENTULUI DE AFINITATE

Substanța	$D/\beta^2 \cdot 10^8$, mol/joule²	$\beta \cdot 10^3$
Fenol	11,46	$2{,}954\ \sqrt{D}$
o-Crezol	15,93	$2{,}506\ \sqrt{D}$

Considerînd valoarea lui D aceeași (ea referindu-se la adsorbant), coeficientul de afinitate pentru fenol este mai mare decît pentru *o*-crezol.

La adsorbția din soluții, măsura capacității de adsorbție în condiții izoterme este lucrul maxim de trecere a substanței dizolvate din solvent în microporii adsorbantului, ceea ce se poate exprima prin valoarea entalpiei libere, care în condițiile stabilirii echilibrului este:

$$\Delta G^o = -RT\ln K_{ads} \qquad (4)$$

în care K_{ads} este constanta de echilibru de adsorbție.

Considerînd:

$$K_{ads} = C_{ads}/C_{echil}. \qquad (5)$$

unde:

C_{ads} este concentrația adsorbatului, g/l;

C_{echil} — concentrația de echilibru a soluției, g/l.

Concentrația adsorbatului se poate calcula cu un grad mare de precizie din datele experimentale cu relația:

$$C_{ads} = A/V_0 \qquad (6)$$

în care:

A are semnificația arătată;

V_0 este volumul maxim de adsorbție care ar putea fi ocupat de către adsorbat. Deci:

$$K_{ads} = A/V_0C_{echil} \qquad (7)$$

Deoarece V_o depinde și de mărimea moleculelor substanței adsorbite, deci de volumul molar al acestora, se poate înlocui V_o cu A_{max}/ρ, relația (7) devenind:

$$K_{ads} = A\rho 10^{-3}/A_{max}C_{echil} \quad (8)$$

ρ fiind densitatea substanței la temperatura de lucru, g/cm³.

Din relația (8) rezultă:

$$A/A_{max} = K_{ads}C_{echil}\cdot 10^{3}/\rho \quad (9)$$

Ecuația (9) este ecuația unei drepte; reprezentînd grafic A/A_{max} în funcție de C_{echil} se obține o dreaptă din panta căreia se calculează K_{ads}. (Valorile A/A_{max} în funcție de C_{echil} s-au situat în jurul aceleiași drepte pentru aceiași substanță).

Cu ajutorul lui K_{ads} se evaluează entalpia liberă de adsorbție trecută în tabelul 5.

Tabelul 5

VALORILE CONSTANTEI DE ECHILIBRU DE ADSORBȚIE ȘI ALE ENTALPIEI LIBERE DE ADSORBȚIE

Substanța	K_{ads}	$-\Delta G^{\circ}$, J/mol
Fenol	83,84	10 783
o-Crezol	71,47	10 394

Așa cum se vede din datele tabelului 5, chiar dacă diferența dintre valorile entalpiei libere de adsorbție nu este prea mare, se remarcă și aici că $\Delta G^{\circ}_{fen} > \Delta G^{\circ}_{o\_crez}$, ceea ce este în concordanță cu celelalte mărimi determinate: cantitatea maximă de substanță adsorbită A_{max}; coeficientul de afinitate, β, constanta de echilibru de adsorbție, K_{ads}.

Aceste constatări pot fi atribuite naturii diferite a celor doi adsorbați. Astfel dacă se iau în considerație refracțiile molare ale celor două substanțe (din tabele [12]), mărime dependentă de natura lor, se constată că raportul refracțiilor molare ale celor doi adsorbați este apropiat de inversul raportului constantelor de echilibru de adsorbție și de inversul raportului coeficienților de afinitate;

$$(R_m)_{o\_crez}/(R_m)_{fen} = 1{,}179;$$

$$K_{ads}/K_{ads} = 1{,}173;\ \beta_{fen}/\beta_{o\_crez} = 1{,}179.$$
$$fen \quad o\_cr$$

Plecînd de la relația (1), s-ar putea trage concluzia că, dintr-o soluție de o anumită concentrație, se poate extrage complet compusul fenolic introducînd o singură dată o anumită cantitate de pămînt adsorbant, mai mare decît rezultă din calcule. Din determinările experimentale reiese, însă, că dintr-o soluție ce conține aproximativ 5 g/l compuși fenolici, prin două extracții consecutive, cu o cantitate de 1,5 g pămînt adsorbant la 50 ml de soluție, se ajunge la o concentrație sub 0,5 g/l, în condițiile de lucru. Se poate considera, deci, că, în asemenea situații, sînt necesare doar 3—4 extracții într-un proces discontinuu, sau 3—4 treceri consecutive

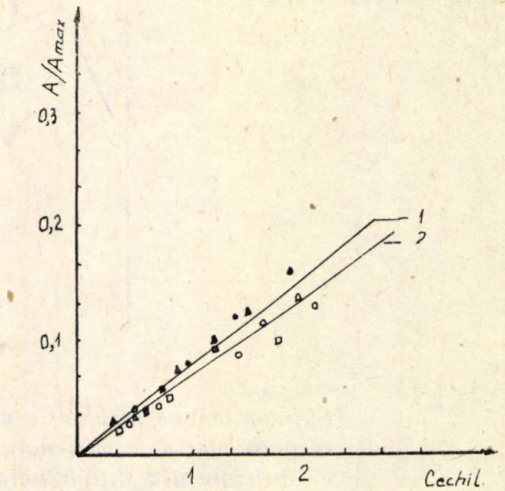


Fig. 2. Dependența raportului A/A_{max} în funcție de concentrația de echilibru $C_{echil.}$:
1 — fenol; *2* — *o*-crezol.

într-un proces continuu, pentru a se extrage practic întreaga cantitate de compuși fenolici din apă.

Concluzii

Pe baza datelor experimentale obținute la extracția compușilor fenolici din soluții apoase, pe pămînt adsorbant Sondofin (Baia Mare), s-a stabilit că procesul de adsorbție este descris de către o izotermă de tip Dubinin. S-au calculat cantitatea maximă de substanță care ar putea fi adsorbită și coeficientul K caracteristic sistemului respectiv. Valorile experimentale ale adsorbției, coeficientul de afinitate și entalpia liberă de adsorbție arată că fenolul este mai puternic adsorbit decît *o*-crezolul. Dintr-un număr relativ mic de determinări, se pot stabili numărul de extracții consecutive, precum și cantitatea de pămînt adsorbant necesară extragerii cantitative a compușilor fenolici din soluții apoase. S-a stabilit, de asemenea, relația dintre mărimile determinate experimental sau deduse din acestea și refracția molară, în vederea caracterizării sistemului.

Bibliografie

1. EPPEL, S. A. KORENMAN, I. I. și KOCETKOVA, R. P. Zhur. Phys. Khim. **54**, nr. 3, 1980, p. 750.
2. IAKIMOVA, T. I. MAMCENKO, A. V. KOGANOVSSKII, A. M. și BOTAN, V. I. Zhur. Phys. Khim. **54**, nr. 2, 1980, p. 476.
3. ZOGORSKI, I. S. și FAUST, S. D. Chem. Wastewater Tehnolog. ,,Ann. arbor. Mich. 1978, p. 143. Ref. Zhur. **1**, i, 1980, p. 401.
4. PRJEGOLINSKAYA, R. V. Izv. Vuzov himia i him. tehnol. **23**, nr. 6, 1980, p. 739. Ref. Zhur. **22**, B, 1980 p. 1672.
5. PESCBEL, G. BELOUSKBEC, B. KRESS, B. și REIBARD, R. Progr. Colloid Polym. Sci. **65**, 1978, p. 83 Ref. Zhur. **8**. B, 1979, p. 1620.
6. ALBERT, F. și GREFF, C. Analiza chimică organică. Ed. Tehnică, București, 1962, p. 180.
7. PÂRLEA, G. și PÂRLEA, M. Bul. Șt. și Tehn. I. P. ,,Traian Vuia'' Timișoara **26**, (40), nr. 2, 1981, p. 63.
8. DUBININ, M. M. ZAVERINA, E. D. și TIMOFEEVA, D. P. Zhur. Phys. Khim. **23**, nr. 10, 1949, p. 1129.
9. STADNIK, A. M. și ELTEKOV, I. A. Zhur. Phys. Khim. **49**, nr. 1, 1975, p. 191.
10. STADNIK, A. M. și ELTEKOV, I. A. Zhur. Phys. Khim. **49**, nr. 1, 1975, p. 194.
11. STADNIK, A. M. și ELTEKOV, I. A. Zhur. Phys. Khim. **51**, nr. 10, 1977, p. 2697.
12. * * * Manualul inginerului chimist. Ed. Tehnică București, 1952, p. 1918.

Intrat în redacție: 21. V. 1983

ARTIMON BĂRBAT

Cercetări de valorificare complexă a unor zăcăminte de tufuri vulcanice din R.S. România. II

C.Z.: 551.21

Sînt prezentate rezultatele activității de cercetare pentru valorificarea zăcămintelor de zeoliți naturali în România. Sînt descrise domeniile de utilizare a zeoliților naturali stabilite în colaborare cu specialiștii unor institute de cercetare și cadre didactice din învățămîntul superior.

The paper reviews the results obtained by research work aimed at turning to best account the natural zeolite deposits in Romania. The paper presents the natural zeolites application fields established by the authors in cooperation with specialists from other research institutes and university teaching staff members.

Представлены результаты исследовательских работ по использованию месторождений природных цеолитов в Румынии. Описаны области применения природных цеолитов, которые были установлены в сотрудничестве с специалистами некоторых исследовательских институтов, а также с преподавательскими кадрами высшего учебного заведения.

Interesul acordat pe plan mondial, în ultimele decenii, acestor minerale, a lărgit considerabil aria de aplicare a zeoliților. Astfel, în Japonia, Kazuo Torii [6] estimează, în anul 1976, consumul de zeoliți, după cum urmează:

Filer în industria papetară

	t/lună	$/t
SGW pentru hîrtia din lemn	2 500–3 000	100
HIZ pentru alte tipuri de hîrtie	800–1 000	117
Alte utilizări industriale	800–1 000	67–200
În piscicultură	200– 400	100–200
Supliment dietetic în hrana animalelor	400– 500	67–100
Ameliorarea solului	400– 500	50–67

În agricultură. Tipul de zeolit și mărimea granulelor sînt factori care condiționează amendarea solului, acționînd ca aeratori ai acestuia și neutralizatori ai solurilor acide. Zeoliții controlează eficient eliberarea ionului de amoniu, de azot și de potasiu din îngrășămintele chimice, eliberînd treptat substanța nutritivă, pe o perioadă lungă de timp.

Împiedicînd spălarea substanțelor nutritive de către apa de ploaie, crește durata de reținere a acestora în sol, ceea ce are un efect favorabil asupra recoltelor. Ei mențin, de asemenea, umezeala solului pe o durată mai mare de timp și favorizează schimbul ionic al microelementelor, constituind ei înșiși o sursă de K, Ca, Fe, Mg. Zeoliții granulați sînt aplicați în soluri fie în stare brută înaintea aplicării îngrășămîntului, fie în amestec cu acesta sau transformați prin schimb ionic cu ionii nutritivi NH_4^+ și K. Cantitatea adăugată diferă, ca și granulația, în funcție de natura solului și de plantele cultivate. Astfel, pe un sol cernoziomic adaosul de 30 t/ha tuf zeolitic a îmbunătățit condițiile fizice ale solului înrăutățit în urma lucrărilor mecanice efectuate în perioada necorespunzătoare și s-a obținut un spor de producție la cultura cartofului (tabelul 1).

Pe același tip de sol și în aceleași condiții, cu 30 t/ha la producția de porumb siloz, s-a obținut un spor de producție de 133,90%, iar cu adaos de microelemente sporul de producție a fost de 132,20%.

Rezultate bune s-au obținut la cultura de Lolium multiflorum (tabelul 2) pe sol podzolic în case de vegetație. Experiențele s-au efectuat în prezența și absența acțiunii neutralizate a carbonatului de calciu.

Amestecul de tuf zeolitic în proporție de 50% cu solul este deosebit de favorabil (tabelul 3) pentru înrădăcinarea butașilor de hamei (soiul Northern Brewer).

Tufu[1] zeolitic, fin măcinat, consolidează solul nisipos, menține umiditatea și elementele P și K sub formă asimilabilă.

Tuful zeolitic adăugat în solul viței de vie productive aduce un spor de producție și îmbunătățește calitativ boabele de struguri prin creșterea conținutului de zahăr și reducerea conținutului de acid.

Aproape în toate cazurile plantele au prezentat un consum sporit de azot și fosfor în variantele de tuf. Tuful vulcanic Mirșid poate constitui sursă de potasiu pentru plante [2]. Adăugat la cultura de sfeclă de zahăr conținutul acestuia a crescut cu 1,8% [3].

Ing. ARTIMON BĂRBAT, Institutul de Cercetări și Proiectări Miniere pentru Substanțe Nemetalifere, Cluj-Napoca.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIENȚELOR LA CULTURA CARTOFULUI [1] PE SOL CERNOZIOMIC ARGILO-ILUVIAL

Nr. crt.	Varianta	Producția medie, t/ha	Producția relativă, %	Diferența, t/ha
1	Martor	18,42±0,698	100	—
2	Tuf zeolitic	20,95±0,253	113,73	+2,53
3	Tuf zeolitic cu microelemente	19,55±0,540	106,13	+1,13
4	Microelemente	20,67±1,112	112,21	+2,25

Tabelul 2

INFLUENȚA TUFULUI ZEOLITIC ASUPRA CULTURII DE LOLIUM MULTIFLORUM [1]

Nr. crt.	Specificație	Producția medie, g/vas	Producția relativă, %
1	Martor	28,72	100,00
2	2,3 g/vas complexe și 1 g minereu = A	33,25	115,77
3	A + 8 g $CaCO_3$ = B	33,13	115,35
4	A + 250 g tuf zeolitic	38,07	132,55
5	(A + 1/2 B) + 125 g tuf zeolitic	36,84	128,27

Amestecul de 50% zeoliți cu pămînt la cultura răsadurilor reduce cantitatea de turbă și mraniță de la 60—70% la 20—30% din totalul compoziției.

Rezultate deosebit de bune s-au obținut la răsadurile de tomate pentru sere cu amestecul de 50% zeoliți, 16% turbă, 16% mraniță, 18% pămînt de țelină și fertilizarea acestuia cu îngrășăminte conținînd macro- și microelemente. Zeoliții aplicați la cultura tomatelor timpurii în proporție de 50% în sol asigură o precocitate a recoltelor și o producție sporită la cultura cu răsad, obținut cu amestec de turbă și mraniță.

În zootehnie. Sînt publicate [4, 5] o serie de rezultate cu privire la influența favorabilă a zeoliților naturali adăugați în hrana animalelor: creșterea eficienței hranei prin creșterea digestibilității, reducerea îmbolnăvirilor și a mortalității etc.

Din experiențele efectuate [7], timp de 34 de zile pe purcei înțărcați (de la 12,86 kg la 31,02 kg) prin adăugarea de 3% zeoliți în furajele concentrate a rezultat un spor de greutate de 2,90% față de lotul martor, cu o reducere a consumului de nutreț de 5,58% pentru 1 kg spor de greutate. Consumul de proteină a fost cu 10,39% mai redus pentru 1 kg spor de greutate, iar eficacitatea hranei cu 6,12% peste cea a lotului martor. Masa cotletului la lotul experimental depășește cu mult pe cea a martorului, iar cantitatea de grăsime corporală este mai redusă, raportul carne: grăsime, fiind 1,39:1 la lotul martor și 3,09:1 la lotul experimental.

La experiențele efectuate pe porci la îngrășat (de la 30 kg la circa 91 kg) cu adaos de 5% zeoliți în furajele concentrate s-a realizat după 36 de zile un spor de greutate de 4,35% față de lotul martor și o reducere a consumului de nutreț de circa 9% pe unitatea de produs. În aceste condiții, eficacitatea hranei a fost de 9,74%.

Din experiențele efectuate pe porci la îngrășat timp de 36 de zile de la 31 kg la 48 kg cu 5% tuf zeolitic a rezultat un spor de greutate de 4,35% față de lotul martor la un consum de nutreț cu 9% mai redus.

Eficacitatea calculată este de 9,74%. În intervalul 48—64 kg adaosul de 3—5% tuf zeolitic a continuat de asemenea cu eficiență bună, iar în final între 80—94 kg s-a evidențiat adaosul de 7% zeolit realizîndu-se un spor de 18,25% cu o reducere de 21% a consumului de nutreț pentru 1 kg spor și o eficacitate a hranei de 11%.

Adaosul de 9% tuf zeolitic în hrana puilor pentru carne a crescut eficacitatea hranei cu 7,76%, iar gradul de utilizare a azotului cu pînă la 35%.

Adaosul de 5% zeoliți și 2,4% uree în nutreturile combinate ale mieilor la îngrășat determină o creștere a gradului de utilizare a proteinelor, în medie cu 13,30% față de lotul martor și o reducere a prețului de cost a nutrețului cu 24,53% pe unitatea de produs. Concentrația de uree adăugată ca sursă de azot neproteinic, a depășit de 4—5 ori limita normală fără a dăuna sănătății animalelor [8] ceea ce demonstrează capacitatea zeoliților de buni absorbanți cu cedarea treptată a azotului amoniacal.

În piscicultură. Sînt cunoscute proprietățile unor zeoliți de reținere a azotului amoniacal [6] din apele piscicole și de reducere sau limitare a dezvoltării consumatorilor de oxigen și a poluanților [9]. Experiențele efectuate în condiții de laborator [10, 11] demonstrează că tufurile zeolitice

Tabelul 3

EFECTUL ADAOSULUI DE TUF ZEOLITIC LA BUTAȘII DE HAMEI [1]

Nr. crt.	Varianta	Media, cm	Abaterea standard	Coeficient de variație	Pătratul abaterii standard	Gradul de libertate
1	Fără zeoliți	35,52	14,04	39,52	197,28	49
2	Tuf zeolitic granulat	42,20	16,80	39,82	282,44	48
3	Tuf zeolitic măcinat	47,28	17,84	37,75	318,57	48

limitează dezvoltarea unor specii de alge, în special albastre, care au preferință pentru sursele de azot amoniacal.

Prin antrenarea apei peste tuful vulcanic concentrația inițială a azotului amoniacal a fost redusă cu 60—90%, reducerea fiind mai accentuată la o concentrație inițială mai mică.

Administrarea granulelor de tuf zeolitic odată cu furajele convenționale la puietul de crap, în bazinele experimentale de la Ciurila, jud. Cluj, a determinat un spor de greutate de 28,4% față de lotul martor [10]. Zeoliții manifestă un efect biostimulator la puietul de păstrăv curcubeu [11] efect care se accentuează în asociație cu biostimulatorul. Substituind 10% din rețeta tipizată, cu zeoliți naturali, creșterea individuală a păstrăvului curcubeu este comparabilă sau chiar mai mare decît cea a păstrăvului care a primit hrana standard. Randamentul de utilizare a proteinelor din furaje pentru creștere este în mod semnificativ îmbunătățit, iar consumul de hrană pe un kg pește este cu 5—8% mai redus decît la martor.

Adăugarea a 10% tuf zeolitic în concentratele proteino-vitamino-minerale a determinat creșterea crapului de cultură cu circa 25% față de lotul martor [11]. Biostimulatorul adăugat în proporție de 0,4—0,6% are efect stimulativ asupra creșterii crapului (cu pînă la 30% față de lotul martor și cu 5% față de lotul cu tuf) numai asociat cu zeolitul natural în proporție de 10% și numai la temperatura minimă de 22°C.

Administrarea separată a zeolitului și a biostimulatorului la păstrăvul de cultură nu au influență semnificativă asupra creșterii în lungime sau în greutate. Administrarea concomitentă a acestora a determinat o creștere de 25,13% a lungimii și o creștere în greutate cu 16,78% mai mare decît a lotului martor, probabil datorită mobilizării glicogenului din intestinul subțire și a proteinelor hepatice și intestinale spre periferie.

Suport pentru condiționarea pesticidelor. Pesticidele impregnate pe granule de tuf vulcanic și aplicate sub brazdă au dat rezultate similare și chiar mai bune decît diatomita [12] peletizată a cărei tehnologie este mai complicată și mai costisitoare datorită consumului mare de energie. Durata de acțiune a insecticidului în sol acoperă intervalul de timp al apariției dăunătorilor, determină un procent foarte ridicat de mortalitate a acestora și o dezvoltare normală a culturilor de porumb, floarea soarelui, sfeclă etc.

Catalizatori și suporți de catalizatori. În industria chimică există o mare diversitate de catalizatori și suporți de catalizatori [13—17] datorită condițiilor specifice de utilizare a acestora. S-au obținut catalizatori și suporți de catalizatori de hidrogenare, aplicînd tehnologia de preparare mecanică și chimică a tufului vulcanic cu conținut de clinoptilolit: sfărîmare în două trepte, măcinare, clasare, tratare acidă, spălare, filtrare și uscare [18]. Componenții activi utilizați sînt metale din grupele I b, II b, V a, VI a, VII a și VIII pentru cataliza reacțiilor de hidrogenare și dehidrogenare, alchilare, ciclizare, izomerizare, oxidare etc. Zeoliții naturali sînt utilizați la cracarea termocatalitică a hidrocarburilor grele (distilatul de vid). Datorită coxării reduse a granulelor este posibilă efectuarea cracării la temperaturi pînă la 780°C cu obținerea unor randamente la nivelul instalațiilor clasice alimentate cu benzină, 26% etilenă la prima trecere [19].

Uscarea gazelor naturale. Este cunoscută capacitatea tufului vulcanic de adsorbant al vaporilor de apă, datorită structurii sale poroase. Din analiza curbelor termodiferențiale și termogravimetrice a probelor rezultă că pînă la temperatura de 700°C nu se produc alte modificări în afară de pierderea umidității naturale a rocii și pierderea apei zeolitice între 150—700°C. Suprafața specifică a probei a crescut puțin prin tratarea termică la 400°C de la 53 la 66 m^2/g pentru tuful Mirșid și de la 20,8 la 86,4 m^2/g la tuful de Pîglișa. O modificare texturală mai accentuată, rezultă prin tratarea chimică cu acizi minerali, completată cu tratarea termică la 400°C. S-au obținut astfel probe cu suprafața specifică 122,8 cm^2/g numai prin tratarea acidă și 186 m^2/g prin tratarea acidă și calcinare [20]. Prin stabilirea unor parametri de lucru s-a obținut o reducere a umidității gazelor corespunzătoare punctelor de rouă de —8°C pînă la —25°C.

Antiaglomerant. Caracterul sezonier al aplicării îngrășămintelor, determină depozitarea acestora pe o perioadă mai îndelungată de timp ceea ce le afectează unele calități fizice, ca: aglomerabilitatea, rezistența mecanică, hidroscopicitatea termică, îngreuind împrăștierea pe sol.

Aglomerarea este influențată de presiunea la care este supus îngrășămîntul în timpul depozitării, compoziția chimică a acestuia, umiditatea de fabricație, umiditatea atmosferică etc. Între mijloacele de reducere sau eliminare a fenomenului de aglomerare se numără și acoperirea granulelor cu substanțe inerte fin măcinate, cum este tuful vulcanic zeolitic care absoarbe excesul de umiditate și reduce contactul între granule [21]. Pulberea de tuf are o bună aderență pe granulele de îngrășămînt de tip nitrofosfați, nitrocalcar și fosfați de amoniu condiționarea făcîndu-se prin pudrare sau pudrare cu stropire.

Adjuvant la filtrarea polieterilor. În procesul de fabricație a polieterilor (materie primă pentru obținerea poliuretanilor) o fază importantă o constituie purificarea acestora. Îndepărtarea sodiului și a potasiului se realizează prin filtrarea produsului pe un material schimbător de ioni, cum este bentonita calcică. Pentru îmbunătățirea procesului de filtrare adaosul de tuf vulcanic preparat după o tehnologie adecvată [22] a determinat creșterea vitezei de filtrare, scăderea conținutului de sodiu, potasiu în polieteri sub 5 p.p.m. și obținerea unei culori corespunzătoare.

Faza staționară în cromatografia de lichide. Spectrul în IR al tufului vulcanic, forma H, uscat la 120°C, este foarte asemănător cu al kieselgurului și al silicagelului. Prin tratare chimică s-a obținut o creștere a suprafeței specifice și a capacității de adsorbție și de repartiție. Utilizat ca fază staționară în cromatografia de lichide [23] a dat rezultate bune la separarea aminoacizilor, la sepa-

rarea compușilor 1,4-benzodiazepinici și pentru analiza unor amestecuri de compuși fenolici care, pe suporți clasici, este mai puțin precisă.

La fabricarea gresiei antiacide. Tufurile vulcanice de Ocnele Mari și Malul Alb au caracter fondant [24] datorită conținutului ridicat de alcalii și masei vitroase. Vitrifierea acestora are loc în intervalul 1050—1100°C. Înlocuind parțial feldspatul în tehnologia de fabricare a gresiei antiacide se realizează însemnate economii de energie.

Plăci și faianță silico-calcaroasă și feldspato-calcaroasă. În compoziția materialelor folosite curent în procesul de fabricație a ceramicii fine s-au introdus diferite procente de tuf vulcanic. S-a obținut astfel faianță silico-calcaroasă cu 10 și 15% tuf, semigresie cu 25 și 30% tuf, placaj ceramic cu 10% și majolică cu 10% tuf vulcanic.

Fabricarea acestor produse s-ar preta mai bine procedeului tehnologic uscat de obținerea produselor ceramice pentru construcții [25].

În rețetele de preparare a pastei de șlefuit și lustruit. Prin tratarea tufului cu acizi minerali scade conținutul de alcalii și crește conținutul de SiO_2 amorf. Din pulberea abrazivă astfel obținută, înglobată în ceară și alte ingrediente se obține o pastă solidă utilizată la șlefuirea și lustruirea mobilei, lustruirea stiplexului și a unor accesorii metalice din industria maselor plastice [26].

În industria cauciucului și a materialelor plastice. Pulberea de tuf vulcanic Mirșid preparată chimic înlocuiește cu succes alte materiale utilizate în mod curent, cum este creta precipitată. Greutatea specifică a tufului chimizat calcinat, este mai redusă decît a cretei, nu sedimentează și se poate obține [27] o gamă variată de culori. În timpul prelucrării recepturii cu tuf nu se observă aderențe sau depuneri pe valț și nici modificări ale culorii.

Tabelul 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA SISTEMUL ALCOOL ETILIC 97 32% APĂ — 2,68% [28]

Timp de activare	Timpul de contact, min	Raportul de amestecare, g/cm³	Concentrația componenților după tratare în tuf, %	
			apă	alcool etilic
300	60	2/5	0,52	99,48
400	60	2/5	0,00	100,00
500	60	2/5	0,18	99,82
600	60	2/5	0,77	99,23

Tuful din zona Vîlcea poate fi utilizat ca material de umplere în industria cauciucului și în industria pielăriei.

Purificarea solvenților. Tuful vulcanic de tip Mirșid, activat la 300—600°C poate fi utilizat ca desicant al alcoolului etilic (tabelul 4).

Alcoolul deshidratat capătă însă o culoare gălbuie opalescentă indiferent dacă granulele au fost spălate acid sau numai cu apă, apoi activate la 300—600°C. Prin analiza flamfotometrică a alcoolului deshidratat au fost puși în evidență cationi de sodiu, de potasiu, de magneziu și de calciu proveniți din granulele de tuf vulcanic ceea ce obligă la o distilare ulterioară a produsului [28].

Adsorbția produselor halogenate. Din procesul de clorurare a hidrocarburilor rezultă derivați care ar putea fi recuperați preîntîmpinînd poluarea atmosferei cu compuși (cloruraţi) toxici.

Capacitatea de adsorbție a unor granule de tuf activat termic la 500°C dintr-un amestec de produse clorurate rezultat în condiții industriale, se verifică pentru: 1,2-dicloretan; 1,1,1-tricloretan; 1,1,2,2-tetracloretan, monoclorbenzen [29]. În condiții dinamice de adsorbție pe o coloană s-au reținut: 14% 1,2-dicloretan, 10% 1,1,1-tricloretan și 1,1,2,2-tetracloretan. 7% monoclorbenzen.

Încercarea de separare a unui amestec sintetic de 1,1,2,2-tetracloretan, obținut prin saturarea aerului cu componentul clorurat, pe o coloană cu tuf activat la 500°C, timp de două ore în curent de aer uscat a dus la următoarele concluzii: după patru cicluri de adsorbție-desorbție, capacitatea tufului s-a redus aproape la jumătate; desorbția nu este totală, iar în gazele desorbite s-au găsit urme de clor și de acid clorhidric datorită activității catalitice a tufului.

Problema tufului uzat prin regenerări repetate s-ar putea rezolva prin utilizarea acestuia în alte domenii.

Epurarea apelor reziduale. Tufurile vulcanice pot fi utilizate ca încărcătură la filtrele biologice pentru epurarea apelor uzate menajere. Experiențele s-au efectuat pe tipul de filtru biologic de mare încărcare și tipul de filtru biologic turn. Pentru fiecare tip de filtru s-au utilizat trei modele: cu tuf microporos, cu tuf mediu poros și martorul, cu bazalt concasat.

Stratul superficial, de repartiție, a fost constituit din rocă de 21—40 mm diametru și 20 cm înălțime, stratul de lucru din granule de 40—60 mm diametru, iar stratul inferior de susținere din granule de 60—120 mm, grosimea stratului fiind de 50—60 cm.

Valorile medii ale parametrilor tehnologici realizați în instalațiile experimentale sînt foarte apropiate pentru toate trei tipurile de încărcături filtrante. Valorile cele mai ridicate le-a realizat tuful mediu-poros, urmat de tuful microporos apoi de piatra spartă [30]. Scăderea maximă a temperaturii apei uzate după trecerea prin treapta biologică a fost de 3°C la filtrele biologice și de 2°C la decantoarele secundare. După 6 luni de funcționare sub acțiunea apei uzate și a frigului, tuful mediu-poros nu a prezentat modificări în structura granulelor și stratul filtrant nu s-a tasat. Tuful microporos a prezentat fragmente provenite din exfolieri și o scădere a

rezistenței mecanice, precum și o umflare generală a stratului.

Tuful zeolitic reține acizii humici și humații apelor evacuate din exploatarea turbei de la Poiana Stampei [31]. Capacitatea de adsorbție pentru aceștia este de 0,042—0,208 mg O_2/g tuf în condiții dinamice în funcție de varietatea și granulația utilizată, cel mai bun rezultat obținîndu-se cu 0,5—2,5 mm Pîglișa mediuporos. Duritatea totală a apei a scăzut de la 1,6 mval/l la 0,1 mval/l, tuful vulcanic reținînd în același timp și Ca^{2+}, Mg^{2+} etc. Prin trecerea apei de mină Ceptura cu duritatea inițială de 35,59°d pe o coloană cu 50 g tuf Pîglișa de 0,5—2,5 mm se reduce duritatea la 5,6°d.

Tuful vulcanic de Pîglișa reține reactivul de flotație (naftenat de sodiu) din apa de flotație a nisipului de Caraorman în proporție de 0,118—0,276 mg O_2/g. Din apele de flotație a pegmatitului feldspatic de Muntele Rece, Armacflote P este reținut de tuful de Pîglișa microporos 0,719 mg O_2/g, iar cel de Mirșid 0,620 mg O_2/g. Prin schimb ionic, tufurile vulcanice reține NH_4^+ 1,76—1,85 mval/g, Ca^{2+} 0,166—0,73 mval/g, Na^+ 0,39—0,87 mval/g și metalele grele Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} din apele de mină Șuior și Săsar și din iazurile Baia și Somova.

Prin tratarea apelor reziduale din industria coloranților (platforma Sintofarm) cu tufuri vulcanice se realizează o creștere a biodegradabilității și diminuarea caracterului toxic al acestora (tabelul 5).

Capacitatea de schimb ionic pentru unele metale este dată în tabelul 6. Experiențele s-au efectuat în coloane de sticlă cu diametrul interior de 12 mm și înălțimea de 1 000 mm în care s-au introdus 1 000 g granule de tuf zeolitic.

Soluțiile apoase ale sulfaților metalelor respective au fost lăsate să treacă prin coloană cu un debit de 90 ml/h.

Purificarea apelor de condens se poate face cu zeoliți naturali la temperaturi ridicate la care rășinile sintetice nu rezistă, economisind astfel cantități apreciabile de energie prin recircularea acesteia. Astfel, apele rezultate din procesul de electroliză a clorurii de sodiu conțin 14—50 mg NaCl/l. Prin utilizarea unor coloane cu zeolit preparat în forma ZH și ZOH s-a obținut o purificare foarte avansată a probelor de apă industrială făcînd posibilă recircularea acesteia în procesul de producție [33]. În tabelul 7 sînt date rezultatele controlului analitic al probelor de apă purificate pe coloanele unui pilot experimental prevăzut cu cîte două coloane pentru anionit și cationit, cu o capacitate de 375 și 150 l fiecare.

La turnarea oțelurilor. Tuful vulcanic adăugat în proporție de 33% în rețeta prafurilor de turnare continuă a oțelurilor a redus procentul de rebuturi comparativ cu prafurile utilizate în mod curent. Consumul de praf s-a redus de la 1,1 kg/t de oțel la 0,8 kg/t de oțel [34].

În industria materialelor de construcții. Utilizarea tufurilor vulcanice în domeniul construcțiilor este foarte răspîndită pe plan mondial [39, 40]. La baza zăcămîntului de tuf vulcanic din perimetrul Pîglișa se află varietatea macroporos, care posedă caracteristici fizico-mecanice adecvate pentru utilizarea în construcții. Se pot realiza zidării din piatră brută de 35—40 cm la clădiri [35] cu parter și un

Tabelul 5

CAPACITATEA DE REȚINERE DE CĂTRE ZEOLIȚII NATURALI A POLUANȚILOR APEI REZIDUALE DE PE PLATFORMA SINTOFARM [32]

Denumirea componenților	Concentrația inițială a apei poluate, mg/l	Cantitatea reținută pe 100 g tuf	
		tuf Pîglișa, mg/l	tuf Mirșid, mg/l
Albastru L2R	50 000	10 000	24 500
Acid 2-amino-4-8-naftalendisulfonic	500	50	250
Alfanaftilamină	20	0	10
Albastrul acid rezistent 5R	600	200	150
Acid metanilic	100	25	37,5
Acid Fenil Peri	800	200	300
Betanaftol	900	200	50
Azonaftol A	900	50	450
Acid betaoxinaftoic	8 000	500	500
Anilina	457	85	202,2
Toluen	20	0	3,2

Tabelul 6

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC A UNOR SORTURI DE ZEOLIȚI NATURALI [32]

Nr. crt.	Sortul	Clasa granulometrică, mm	Capacitatea de schimb ionic, mval/100 g			
			Cu^{2+}	Cr^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
1	Macroporos	1—5	34,2	64,1	120,6	95,7
2	Idem	0,5—2,5	36,1	68,9	120,5	95,7
3	Mediuporos	0,5—2,5	33,9	63,2	120,5	95,5
4	Microporos	0,5—2,5	35,4	63,4	122,2	95,6
5	Mirșid	2,0—2,5	33,3	75,2	117,35	94,5
6	Mirșid	0,5—2,5	36,5	70,2	118,90	95,6
7	Mirșid	1,0—5,0	34,8	72,5	117,00	94,5

Tabelul 7

EFECTUL PURIFICĂRII APEI DE CONDENS, DE LA ELECTROLIZA NaCl, CU ZEOLIŢI NATURALI [33]

Nr. crt.	Concentraţia de Na+				Grad de deionizare, %	Concentraţia de Cl⁻				Gradul de ionizare
	în afluent,		în efluent,			în afluent		în efluent		
	mg/l	mval/g	mg/l	mval/g		mg/l	mval/g	mg/l	mval/g	
1	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	100
2	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	100
3	41,4	1,8	1,0	0,04	97,8	64	1,8	—	—	100
4	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	2,5	0,07	96,1
5	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	—
6	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	—
7	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	—
8	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	1,0	0,03	98,3
9	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	—
10	41,4	1,8	—	—	100	64	1,8	—	—	—

etaj, zidării din piatră fasonată de 35—40 cm la clădiri cu două etaje exceptînd fundaţiile în unele cazuri, placarea ornamentală la clădiri social-culturale şi de locuit. Bucăţile de tuf rezultate din tăierea blocurilor sînt sfărîmate în concasor şi clasate pentru a fi utilizate la prepararea betoanelor semigrele. Se obţin astfel panouri pentru pereţii interiori cu bune proprietăţi de izolare fonică şi termică. Fracţiunea granulometrică sub 0,2 mm poate fi utilizată la prepararea betoanelor fără ciment [37] sau la consolidarea straturilor rutiere [38] prin activarea cu var, iar fracţiunea sub 0,1 mm împreună cu varul şi cenuşa de termocentrală dă un beton [36] cu întărire accelerată la temperatura de 35—50°C utilizîndu-se sursele de energie neconvenţională, ca: efectul de seră, ape geotermale, apa încălzită în panouri solare, apa de condens rezultată din procesele industriale etc. După 28 de zile betoanele obţinute au o rezistenţă de 100—200 daN/cm². Se pot obţine astfel, blocuri de zidărie pentru pereţii despărţitori, prefabricate pentru complexe agrozootehnice, plăci termoizolante, înlocuitori de BCA, bolţari etc.

Concluzii

Prin încercările efectuate s-au realizat tehnologii de preparare şi valorificare complexă şi integrală a tufurilor vulcanice.

Tehnologia de preparare a acestora este simplă, cu consum redus de energie şi cu posibilităţi multiple de utilizare în următoarele domenii: industria extractivă, industria chimică şi petrochimică, industria construcţiilor şi a materialelor de construcţii, industria uşoară, industria metalurgică, piscicultură, agrochimie şi zootehnie.

Domeniile de aplicaţie a zeoliţilor naturali nu sînt încă epuizate.

Pe plan intern, ca şi pe plan mondial continuă eforturile de cunoaştere a proprietăţilor acestor minerale şi utilizare a lor în stare naturală sau modificată.

Bibliografie

1. CALANCEA, L., PUIA, I., INDREA, I., FIRU, V., BĂRBAT, A. Referat de specialitate ICPMSN Cluj-Napoca, C 1669, 1980.
2. BOGACI, R., BĂRBAT, A., JERCA, I. Referat de specialitate, ICPMSN Cluj-Napoca, C 1667, 1980.
3. DESPU, I. Referat de specialitate, ICPMSN Cluj-Napoca, C 1678, 1980,
4. KONDO, T., WAGAI, B. Yatonkai, mai 1968 p. 528.
5. HAN. IN. K. YONG. K. HA. KHUN, S. KIM. Korean J. Amin. Sci. 17, 1978, p. 441.
6. TORII, K. Utilization of natural zeolites in Japan. Natural Zeolites New-York, 1976, Pergamon Presse cit. 441—450.
7. HAŢIEGANU, V., POPA, O., MORAR, Z., BĂRBAT, A. Referat de specialitate ICPMSN, 1670, 1979.
8. HATIEGANU, V., PUIA, I., BALTAN, GH., REVNIC, N., BĂRBAT, A. Referat de specialitate ICPMSN, C 1671, 1980.
9. JONSON, P. W., SIEBURTH, I. M. Aquaculture, 4, 1974, 61—68.
10. MARTON, A., BĂRBAT, A. Lucrare prezentată la Simpozionul din Piatra-Neamţ, Aprilie 1980.
11. MARTON, A., BUCUR, N., MISAILA, C., MISAILA, E. R., BATTES, K., ABRAHAM, A. Referat de specialitate ICPMSN, C 1674, 1980.
12. PAULIAN, FL., VOINESCU, I. Referat de specialitate ICPMSN Cluj-Napoca, C 1641, 1980.
13. BARRER, R. M., MAKKI, M. B. Canadian Journal of Chemistry 42, 1964, p. 1481.
14. YOUNG, D. A. Brevet S.U.A. nr. 3374182, 1968.
15. FRILETTE, V. Y. J. Catalysis 4/2, 1965 p. 310.
16. BARRER, R. M., COUGHIAIN, E. Molecular Sieves Society of Chem. Ind. London 1968 p. 141.
17. * * * Brevet R.P.U. nr. 153556, 1967.
18. ROMAN, I., BĂRBAT, A., LEVINTA, V. Referat de specialitate, ICPMSN Cluj-Napoca, C 1642, 1980.
19. POP, GR., PETRE, C., TOMI, P., CONSTANTINESCU, F. şi BIDIAN, V. Referat de specialitate ICPMSN C 1650, 1980.
20. NEAGU, M., CIOVIRNACHE, V., MAER, A., NEAGU, P., BIDIAN, V. Referat de specialitate ICPMSN, C 1659, 1980.
21. MAN, M., MARBAT, A., TUDOR, L., NECIU, A., SUNA, A., CRISTESCU, G. Referat de specialitate ICPMSN, C 1654, 1980.
22. LUPU, M., MIU, I., IONESCU, M. şi MIHALACHE, I. Referat de specialitate 1655, 1981.
23. MARUŢOIU, M., SÎRBU, C. Referat de specialitate C 1648, 1980.
24. LUPU, M. Referat de specialitate ICPMSN, C 1811, 1981.
25. KORPOS, I., LASCU, M., TIRSU, M., GAGEA, L., PETRE, L. Referat de specialitate ICPMSN, C 1673, 1979
26. BARBAT, A., ROMAN, I., PETCU, I. Referat de specialitate ICPMSN, C 1959, 1979.
27. BĂRBAT, A., PETRARU, P., GRAMESCU, L. Referat de specialitate ICPMSN, C 1958, 1981.
28. ABABI, V., ONU, P., BILBA, N., LUCA. C., NAUM, N. Referat de specialitate ICPMSN C. 1643, 1980.
29. ABABI, V., MIHAILA, GH., BILBA, N., ONU, P., LUCA, C., NAUM, N. Referat de specialitate ICPMSN C. 1643, 1980.
30. MAMBET, E., CUTE, E., ŞTEFĂNESCU, L. Referat de specialitate ICPMSN, C 1946, 1980.
31. AMBRUS, M., TAUTU, GR. Referat de specialitate, ICPMSN, C 1644, 1980.
32. POPESCU, L., LĂZĂRESCU, A., GIURCĂ, R., LEONTE, E. Referat de specialitate ICPMSN, C 1645, 1980.
33. MASCAS, A. Referat de specialitate ICPMSN, C 1829, 1981.
34. LUCA, A., BĂRBAT, A., COTOARĂ, M. Referat de specialitate ICPMSN, C 1667, 1980.
35. POPA, P., VARNA, E., TODA, E. Referat de specialitate ICPMSN, C. 1961, 1980.
36. VOINA, N., ROBU, I., BALICA, V. A. Referat de specialitate ICPMSN C 1665, 1980.
37. GROL, L., RUJAN, M. Referat de specialitate ICPMSN, C 1771, 1980.
38. TARNOVSKI, S., FODOR, G., TODOR, D. Referat de specialitate ICPMSN, C 1666, 1980.
39. AHMATOV, M. Stroitelnîie materialî 3 1978, p. 10.
40. * * * Industrie minerale, 56, nr. 7, 1974, p 137.

Intrat în redacţie: 30. VI. 1982

ADRIAN VELNICERIU
IONEL GRIGORIU
GHEORGHE DEIXNER
ION ENCULESCU
AMELIA ŞTEFĂNESCU

Tehnologii neconvenţionale în industria chimică*

C.Z. 66.02

Lucrarea defineşte noţiunile de tehnologii şi metode neconvenţionale, corelate cu cele de resurse şi produse neconvenţionale, pe care le clasifică în diferite grupe. Exemplificările pentru fiecare grupă uşurează identificarea şi sistematizarea tehnologiilor, a produselor şi a metodelor neconvenţionale. Clasificarea propusă poate sta la baza realizării unor fişiere sau bănci de date.

The paper defines the notions of nonconventional technologies and methods correlated with the notions of nonconventional resources and products and classifies them into different groups. The examples provided for each group enhance the identification and systematization of the nonconventional technologies products and methods. This classification can help in the fondation of a card index or of a data bank.

В работе определяются понятия неконвенциональных технологий и методов в корреляции с понятиями неконвенциональных источников сырья и продуктов. Все эти понятия классифицируются. по разным группам. Примеры, относящиеся к каждой группе облегчают идентификацию и систематизацию неконвенци ональных технологий, продуктов и методов. Предложенная классификация может лежатьв основе создания банка данных.

Termenul de neconvenţional reprezintă o noţiune ce se pune în legătură cu factorul timp sau şi cu un anumit progres tehnico-ştiinţific, faţă de o situaţie existentă, ce permite o abordare din alte puncte de vedere a unui ansamblu de acţiuni, considerate drept convenţionale.

Noţiunea de tehnologie neconvenţională se pune în legătură adeseori cu cea de resurse şi produse neconvenţionale. Într-adevăr dacă pentru o nouă resursă, considerată neconvenţională, se aplică pentru prelucrare metode cunoscute, atunci şi tehnologia se consideră de cele mai multe ori ca fiind, de asemenea, neconvenţională.

Elementele noi care permit a se defini pe un plan mai larg noţiunea de tehnologie neconvenţională se regăsesc într-o lucrare amplă, apărută recent şi care defineşte cadrul conceptual al acesteia [1].

Astfel, tehnologiile neconvenţionale se pun în legătură cu prelucrarea superioară a materiilor prime şi energiei, mai ales dacă acestea reprezintă resurse neregenerabile. Spre deosebire de cele neconvenţionale, tehnologiile convenţionale sînt limitate de posibilităţile pe care le mai pot oferi legile aplicate. De asemenea, o tehnologie neconvenţională urmăreşte diminuarea efectelor negative, mai ales pe termen lung, asupra omului şi mediului înconjurător. Elemente de procese neconvenţionale pot apărea şi în cadrul unei tehnologii convenţionale, gradul de influenţare a acesteia putînd ajunge pînă la transformare în tehnologie neconvenţională. Tot neconvenţionale se consideră şi noile metode de control şi testare a materialelor, bazate pe aplicare de legi noi.

Problema resurselor neconvenţionale, ca o alternativă faţă de cele convenţionale, mai ales în domeniul energiei, a apărut în jurul anilor 1970—1973,

* Lucrare prezentată la A IX-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea, 2—4 iunie, 1983.

Dr. ing. IONEL GRIGORIU. Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.
Ing. ION ENCULESCU, Centrala Industrială de Produse Anorganice — Rîmnicu-Vîlcea.
Dr. ing. ADRIAN VELNICERIU, chim. GHEORGHE DEIXNER şi ing. AMELIA ŞTEFĂNESCU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Cercetări pentru Calitate, Standarde, Analize Economice şi Marketing.

odată cu declanşarea crizei petrolului; cu această ocazie, s-a accentuat şi problema directivării resurselor existente, pentru o valorificare cît mai eficientă, ce include şi eficienţa socială.

Denumirea de produs neconvenţional este legată de procesele de utilizare, unde un astfel de produs înlocuieşte un produs convenţional existent; procesul de obţinere a unui produs neconvenţional poate fi atît convenţional, cît şi neconvenţional. Un astfel de exemplu este hidrogenul, care, privit drept combustibil de viitor, este un produs neconvenţional; obţinerea hidrogenului prin fotoliza apei reprezintă în acest context o cale neconvenţională, în timp ce electroliza clasică a apei reprezintă o tehnologie convenţională.

Ca atare, noţiunile de tehnologie şi produs neconvenţional sînt legate nemijlocit de cea de performanţă.

Tehnologiile neconvenţionale au apărut în aproape toate domeniile tehnice, conturîndu-se încă înainte de anii 1970—1973. În anul 1971, a avut loc în ţara noastră una dintre primele manifestări în acest domeniu, şi anume „Conferinţa naţională de tehnologii neconvenţionale în prelucrarea metalelor" [2], domeniu în care s-au impus recent metode bazate pe cele mai noi descoperiri. Se citează, astfel, atît aplicaţiile surselor de electroni cu plasmă, la călirea ultrarapidă a oţelurilor şi la topirea—turnarea aliajelor greu fuzibile, cît şi numeroase metode şi tehnici de control şi testare, cum ar fi spectroscopia optico-galvanică [3], holografia, respectiv spectroscopia ultrasonică, pentru controlul structurii metalelor [4] şi altele.

În industria chimică s-au impus nenumărate tehnologii, elemente tehnologice, cît şi noi resurse neconvenţionale, care sînt tratate cu metodele unei noi discipline, ingineria energetică [5]. În această viziune, un proces tehnologic se defineşte nu numai ca prelucrător de materii prime şi producător de produse, ci şi de energie. În acest context, conceptul de prelucrare materii prime se extinde şi asupra energiei, ceea ce are ca urmare intensificarea şi apariţia de noi tipuri de tehnologii circular-active [6].

În literatura ştiinţifică şi tehnică din domeniul chimiei se pot găsi nenumărate exemple de tehnologii şi produse neconvenţionale, deşi puţini autori adoptă această denumire. Pentru orientare în acest domeniu, este necesar să se ţină seama că tehnologiile neconvenţionale sînt acele tehnologii care au perspectivă de extindere sau se află în fază de dezvoltare tehnologică sau care prezintă perspective şi se află, prin elementele lor, în cercetarea fundamentală orientată; aceleaşi criterii sînt aplicabile şi produselor neconvenţionale.

Ţinînd seamă de consideraţiile expuse, cît şi de modul cum se prezintă în literatură tehnologiile, resursele, produsele şi metodele neconvenţionale, acestea se pot clasifica în mai multe grupe. Pentru a ilustra caracterizarea grupelor respective, se vor reda o serie de exemplificări recente, menite să atragă atenţia specialiştilor din diferite domenii.

O tehnologie neconvenţională necesită o comparaţie cu cele convenţionale. Astfel, o primă comparaţie se poate obţine pe baza surselor din periodice cu profil tehnologic, din diferite domenii ale industriei chimice sau din anumite lucrări ce oferă datele necesare [7, 8]; adeseori, mai ales în surse de periodice, se poate găsi şi stadiul actual şi de perspectivă, prin prisma cercetărilor fundamentale, într-o anumită problemă.

Pentru aplicarea unei tehnologii neconvenţionale este necesară îndeplinirea unor condiţii de eficienţă, raportată la lanţul de tehnologii din care face parte.

1. Resurse şi tehnologii neconvenţionale

Tehnologiile neconvenţionale ce utilizează resurse de asemenea neconvenţionale produc produse ce pot fi obţinute din resurse şi prin tehnologii convenţionale. Astfel de tehnologii şi resurse neconvenţionale sînt reprezentate, în cel mai înalt grad, în industria chimică, o privire atotcuprinzătoare a acestora fiind redată în [9].

Dacă se are în vedere înlocuirea petrolului, considerat ca sursă convenţională de energie, atunci şisturile şi nisipurile bituminoase, cărbunii de calitate inferioară, biomasa şi gazele naturale cu conţinut scăzut de hidrocarburi constituie resurse alternative neconvenţionale. Este de menţionat obţinerea de hidrocarburi parafinice (metan, etan), olefinice (etilenă, propilenă) şi aromatice (benzen, toluen, xileni, stiren, naftalină etc.) prin piroliza nisipurilor şi şisturilor bituminoase, în pat fluidizat, la temperaturi de peste 700°C [10].

De asemenea, se citează eforturile multiple care se fac în ţările dezvoltate pentru îmbunătăţirea procedeelor de extracţie, lichefiere, gazeificare, reformare a diferitelor surse alternative, dintre care ligniţii inferiori deţin o pondere apreciabilă, în scopul realizării unor tehnologii noi neconvenţionale mai eficiente.

În ceea ce priveşte gazeificarea cărbunilor, se disting două orientări ce urmăresc valorificarea superioară a acestora: obţinerea gazului metan sintetic şi a gazului de sinteză.

În domeniul gazeificării cărbunilor, în scopul obţinerii metanului, se remarcă o nouă tehnologie neconvenţională, care constă din gazeificarea catalitică, în prezenţă de K_2CO_3, la 700°C şi 3,5 MPa [11], care prezintă o serie de avantaje energetice faţă de toate celelalte procedee considerate convenţionale. Astfel, temperatura de gazeificare este mai mică cu peste 200°C, se obţine direct metanul, cu recircularea gazului de sinteză nereacţionat, ce înlocuieşte faza de îmbogăţire cu hidrogen şi metanarea, care au loc la temperaturi de pînă la 425°C; pentru fiecare 1 000 kcal căldură de combustie a gazului rezultat sînt necesare numai 20 kcal, faţă de 300 kcal în procesele convenţionale, urmare a faptului că cele circa 280 kcal rezultate la conversie şi metanare nu pot fi valorificate la gazeificare, din cauza temperaturii scăzute. Se apreciază că sinteza de combustibil, pe calea gazeificării, constituie o problemă de viitor, în prezent fiind pus accentul pe gazul de sinteză, materie primă pentru industria chimică [12].

Obţinerea gazului de sinteză, ca punct de plecare pentru nenumăratele sinteze directe sau consecutive, constituie cea de-a doua preocupare majoră. Este interesantă recuperarea oxidului de carbon din surse cu conţinut scăzut, prin procedeul neconvenţional

COSORB (Tenneco Chem.), care constă din absorbţia acestuia într-un solvent complexant, urmată de stripare prin decomplexare; se obţin astfel oxid de carbon de concentraţie ridicată şi un fluid gazos, bogat în hidrogen [13]. Resursele neconvenţionale la care se aplică acest procedeu sînt gazele de furnal, alimentate cu oxigen sau aer, şi gazele naturale, cu conţinut ridicat de CO_2 şi N_2, care în prealabil sînt supuse reformării cu abur, pentru îndepărtarea dioxidului de carbon. Pe baza acestui procedeu se pot obţine ulterior diferite amestecuri CO/H_2, după necesităţi.

Tehnologiile pe baza reacţiilor de carbonilare cu oxid de carbon, respectiv metanol, constituie un capitol important al chimiei organice de sinteză, menit să înlocuiască multe sinteze organice convenţionale [14, 15]. Un loc important în aceste reacţii îl ocupă aşa-zisele tehnologii circular-active, caracterizate prin suite de tehnologii ciclice de producere şi utilizare [6]. Considerînd gazele de sinteză obţinute pe căi neconvenţionale, respectiv metanolul, ca surse neconvenţionale se pot exemplifica o serie de tehnologii de carbonilare [16, 17]. Astfel, se prezintă obţinerea acidului glicolic, a glicolatului de metil şi a etilenglicolului, prin suita de reacţii (1)—(4), cu recircularea metanolului:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2 \quad (1)$$

$$CH_2O + CO + H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH \quad (2)$$

$$CH_3OH + HOCH_2COOH \longrightarrow HOCH_2COOCH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$HOCH_2COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3OH \quad (4)$$

sau obţinerea etilenglicolului prin intermediul dimetiloxalatului, conform reacţiilor (5) şi (6) :

$$2\,CH_3OH + 2CO + 1/2\,O_2 \longrightarrow (COOCH_3)_2 + H_2O \quad (5)$$

$$(COOCH_3)_2 + 4H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + 2\,CH_3OH \quad (6)$$

Un ciclu asemănător reprezintă obţinerea acetatului de vinil din acetat de metil, prin intermediul 1,1-diacetoxetanului, conform reacţiilor (7) şi (8), cu recircularea acidului acetic în ambele reacţii:

$$2CH_3COOCH_3 + 2CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH(COOCH_3)_2 + CH_3COOH \quad (7)$$

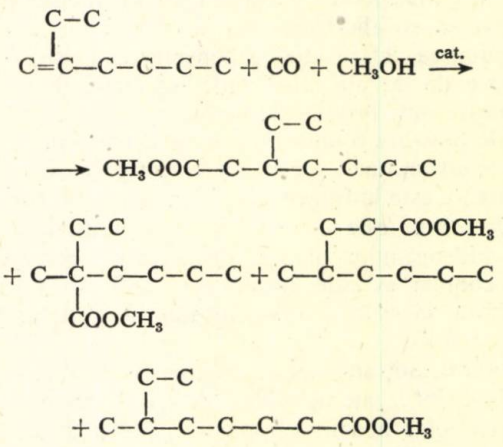
$$CH_3CH(COOCH_3)_2 \xrightarrow{\text{piroliză}} CH_2{=}CHCOOCH_3 + CH_3COOH \quad (8)$$

proces ce poate fi cuplat cu obţinerea anhidridei acetice din acetat de metil [17] şi de acizi carboxilici superiori, din acid acetic şi gaze de sinteză, cu catalizatori de Ru şi Rh, activaţi cu ioduri [18].

Alte tehnologii neconvenţionale [19] se referă la obţinerea de alcooli, acizi şi amine, materii prime pentru fabricarea de tenside şi lubrifianţi, prin hidroformilarea catalitică a olefinelor, conform schemei de reacţie (9):

$$\rangle C{=}C\langle + CO + H_2 \longrightarrow \rangle CH{-}C(CHO)\langle \text{ etc.} \quad (9)$$

sau prin hidrocarboximetilarea olefinelor ramificate [20, 21], conform schemei de reacţii (10):



(10)

Tehnologii neconvenţionale din resurse, de asemenea, neconvenţionale reprezintă şi obţinerea olefinelor, în special a etilenei şi propilenei, dar şi a olefinelor C_4 [22]. Astfel se prezintă obţinerea olefinelor şi acetilenei, prin cracare cu abur, în cuptoare cu serpentine, a hidrocarburilor saturate (etan, propan, butan) provenite prin separare din anumite gaze naturale; alte surse neconvenţionale sînt considerate şi fracţiunile de nafta, petrol lampant, ulei diesel, cît şi diferite fracţiuni de gaze lichefiate, provenite din prelucrarea ţiţeiului. De asemenea, cracarea ţiţeiului brut şi a uleiurilor reziduale, în cuptoare netubulare, în cele mai diferite variante şi utilizînd cele mai rafinate tipuri de reactoare, constituie un alt exemplu. Concepţia acestor procese, dintre care se citează Sand Cracker, Fluidized Coke Cracking, Fluidized Flow Cracking, Ube, Coke Heat-Carrier (KK), Advanced Cracking Reactor (ACR), Dow, Thermal Regenerative Cracking (TRC) Cracking Oil by Steam and Molten Salts (COSMOS) etc. cît şi stadiul dezvoltării lor sînt redate în literatură [22].

Un alt exemplu este reprezentat de obţinerea etilenei, BTX-urilor şi a unor uleiuri uşoare, prin metanoliza cărbunilor, la 800—900°C şi la presiune, în reactoare tubulare, cu recircularea drept combustibil a cărbunelui nereacţionat [23].

Obţinerea etilenei prin deshidratarea etanolului în reactoare adiabatice sau izoterme, cu catalizatorul Syndol al firmei Halcon, asigură o conversie de 99%, reprezentînd o performanţă cu circa 2% mai mare decît cea dobîndită cu alţi catalizatori, procesul fiind mai economic şi lipsit de coproduse [24]. Tehnologia este astfel neconvenţională faţă de celelalte variante, anterioare acesteia şi care au, ca punct de plecare, aceeaşi resursă neconvenţională, etanolul.

Se conturează o nouă tehnologie neconvenţională, plecînd tot de la o resursă neconvenţională, şi anume clorurarea selectivă şi avansată a hidrocarburilor alchilaromatice cu monoxid de clor (Cl_2O); astfel, la clorurarea *p*-nitrotoluenului, în mediu neutru, la 25°C, are loc clorurarea exhaustivă în catenă, în timp ce în mediu acid are loc numai în nucleu [25]. În această reacţie se formează numai apă, cu folosirea integrală a clorului, ceea ce reprezintă un

avantaj deosebit față de clorurările convenționale, unde rezultă acid clorhidric, alături de clor nereacționat. Totodată, acest tip de clorurare diferă de clorurarea cu monoxid de clor a majorității substanțelor anorganice și organice, prin formare și de subproduse [26]. În dezvoltarea unor astfel de tehnologii neconvenționale este, însă, necesar să se țină seama de periculozitatea monoxidului de clor și de posibilitățile de obținere într-o viziune integrată tehnologic.

Un alt grup de tehnologii este reprezentat de valorificarea superioară microbiană a celulozei din lemn, la etanol, prin intermediul celulazelor — ciuperci (*Trichoderma, Penicillum, Sporotrichum*) și bacterii (*Thermoactinomyces, Clostridium, Cellulomonas*) [27] —, care prezintă consumuri energetice reduse față de tehnologiile convenționale, având balanță energetică negativă [9].

Sursele industriale de biomasă constituie, de asemenea, resurse și tehnologii neconvenționale. Astfel, prin fermentarea lichidului de pulpă, de la morile de măcinat lemn, din fabricile de celuloză și care este folosit curent drept combustibil, se obține etanol și produse ligninice; în S.U.A., s-a semnalat prima distilerie ce prelucrează 600 t/zi pulpă, cu producerea de 5,7 m^3 etanol, de puritate ridicată [28]. De asemenea, sînt semnalate instalații pentru fabricarea continuă a etanolului în Brazilia și S.U.A., care urmează a prelucra melasă și sirop din trestie de zahăr, cu un randament de 94,7%, comparat cu 86%, obținut pe căi convenționale discontinue [29]. Plecînd de la sfeclă de zahăr și amidon, se obține într-o primă fază etanol, urmată de obținerea de metan, din reziduuri zaharoase nefermentabile. În R.F.G. o astfel de fabricație integrată cu cea de zahăr are în vedere producerea a peste 15 000 m^3 biogaz/zi, cantitate ce ar putea înlocui 10 t combustibil lichid [30]. Un amestec de acetonă, butanol și etanol, obținut prin fermentare, a fost admis în Franța, ca adaos, împreună cu metanol sau etanol, (3% metanol + 2% amestec, 5% etanol + 2% amestec), la benzine (amestecurile sînt denumite Carburol); utilizarea acestora nu necesită modificări constructive ale motoarelor [31].

De asemenea, trebuie menționat programul comun al Universității din Arizona și al corporației Diamond Shamrock din S.U.A. privind investigarea de specii de plante suculente ca surse de hidrocarburi; s-a stabilit, astfel, că specia Euphorbia Lathyris, cultivabilă în zone aride, poate furniza 3,3 t/ha hidrocarburi, limita competitivă cu cele fosile fiind de 8,7 t/ha [32].

O trecere în revistă a posibilităților de valorificare complexă a biomasei este redată în literatură [33].

Și domeniul biotehnologiilor oferă nenumărate exemple reprezentative privind tehnologiile neconvenționale, care folosesc resurse, de asemenea, neconvenționale [34]. Se menționează, astfel, programul Universității Stanford și al Universității din California, în colaborare cu firma Bayer, pentru obținerea de insulină umană și diferite vaccinuri, utilizînd metodele DNA recombinante, în vederea producerii de microorganisme mutande capabile să producă astfel de produse [35]. Trebuie menționată și obținerea etanolului, prin fermentarea plantelor de porumb, cu drojdii selectate prin inginerie genetică [36]. Pentru a ilustra perspectivele industriale ale bioingineriei, s-a estimat că vînzările de produse astfel fabricate vor crește în anul 1990 la 25 mrd. dolari, respectiv la 500 mrd. dolari în anul 2000 [37].

Un alt grup de probleme se referă la metodele electro-chimice de utilizare a energiei solare, prin excelență neconvenționale, și care folosesc diferite produse chimice, în majoritate, de asemenea, neconvenționale. Dintre aceste metode se citează celulele electrochimice fotovoltaice, celulele electrosintetice (celule fotoelectrolitice și fotocatalitice), precum și celule cu semiconductori organici, în cadrul cărora se subliniază fotoelectroliza apei pentru producere de hidrogen; o trecere în revistă a acestor probleme este redată de [38—41].

Intrat în redacție: 5.IX.1983

Continuare în nr. 4/1984

brevete

COMPOZIȚIE DE CAUCIUC PENTRU PERNA DE SUB BANDA DE RULARE A ANVELOPELOR RADIALE CAMION

Brevet R.S.R. nr. 78052

Invenția se referă la o compoziție de cauciuc, pentru perna de sub banda de rulare a anvelopelor radiale camion, cu cord metalic.

Compoziția conform invenției este constituită din următorii componenți exprimați în părți greutate: 30—70 cauciuc *cis*-poliizoprenic, 50—0 cauciuc natural, 20—30 cauciuc polibutadienic, 40—55 negru de fum activ sau semiactiv, 3—5 oxid de zinc, 2—3 zinc stearic, 6—10 plastifiant aromatic, 1—2 antioxidant, 0—0,5 retarder, 0,8—1,2 accelerator sulfanamidic, 1,5—1,7 sulf, 4—6 rezorcină și donor de grupe metilenice, 1—3 compuși organici ai cobaltului.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— reducerea consumului de cauciuc natural;

— elimină operațiunile de recristalizare și masticare impuse de utilizarea cauciucului natural;

— se realizează o siguranță crescută în procesul de prelucrare a compozițiilor.

Dosar nr: 99710
Data înregistrării: 27.12.1979
Data publicării: 30.01.1982
Int. Cl.[3]: CO7L19/00
Titular: Întreprinderea de anvelope „Victoria" — Florești, jud. Prahova

VIRGIL PAMFIL

Calculul și optimizarea asamblărilor prin flanșe

C.Z.: 66.023,6: 681.142 – 52

Lucrarea prezintă un algoritm bazat pe condiții de optimalitate și noi relații matematice pentru proiectarea asamblărilor prin flanșe avînd consum minim de metal. Programul scris pentru calculatorul Texas Instruments TI-59, poate fi utilizat cu modificări minore și la verificarea unor flanșe existente.

The paper presents an algorithm based on necessary conditions and new mathematical relationships for optimal design of flanges, i.e., a design wich allows for minimum metal consumption. The program written for Texas Instruments TI-59 calculator, can be easily modified to check also existing flange connections.

В работе представлен основанный на условиях оптимальности и на новых математических соотношениях алгоритм для проектирования фланцевых соединений с минимальным расходом металла. Программа, составленная для калькулятора Texas Instruments TI—59 может быть использована, с небольшими изменениями, и для проверки действующих фланцев.

Asamblările demontabile prin flanșe, trebuind să asigure etanșarea la presiunea existentă în elementele cilindrice (virole, conducte) pe care le asamblează, joacă un rol important în siguranța funcționării instalațiilor. Datorită numărului mare de astfel de asamblări, acestea sînt totodată o sursă însemnată de cheltuieli materiale necesare realizării lor, ceea ce justifică preocuparea pentru optimizarea soluțiilor de proiectare.

Tipul asamblării prin flanșe depinde de modul de asamblare a acestora cu virolele adiacente (flanșe integrale, libere sau opționale), de tipul garniturii și de forma suprafeței de etanșare (plană, cu canal și pană, cu prag și adîncitură), fiind determinat de parametrii de lucru (presiune, temperatură), de natura fluidului (toxic, inflamabil, exploziv, corosiv) și, într-o măsură mai mică, de diametrul nominal al flanșei.

În practica de proiectare, după ce se stabilește tipul de asamblare cel mai adecvat, se aleg conform standardelor sau cataloagelor în vigoare elementele componente (flanșe, șuruburi, garnitură) și se verifică prin calcul eforturile dezvoltate în aceste elemente. Metodologia de calcul (de verificare) este ea însăși standardizată prin codurile sau prescripțiile tehnice aplicabile recipientelor sub presiune. Ca rezultat al calculelor de verificare, dimensiunile inițiale trebuie modificate prin încercări succesive, în cazul în care fie sînt depășite eforturile admisibile, fie acestea sînt mult prea mari față de cele efective.

Numărul mare al parametrilor care pot fi modificați (variabile decizionale), interdependența complicată dintre acești parametri și volumul de calcule necesare fiecărei iterații sînt motive pentru care soluțiile adoptate ca definitive corespund funcțional, dar numai întîmplător sînt și optime. Un prim pas în sensul optimizării asamblărilor prin flanșe îl constituie proiectarea lor asistată de calculator, proces în care se pot genera într-un timp scurt mai multe soluții posibile funcțional, dintre care să se aleagă cea mai bună economic.

Condiții de optimalitate

La proiectarea flanșelor, funcția obiectiv urmărită în scopul optimizării este minimizarea greutății acestora.

Din analiza modelului matematic (tabelul 1), se constată că repartizarea eforturilor în diverse secțiuni ale flanșei este influențată de factorii de formă K_V, K_F și K_f și că o solicitare mai uniformă a materialului corespunde valorii $K_f = 1$, care constituie astfel o primă condiție de optimalitate. Valorile K_V și K_F se calculează în acest caz cu relațiile (6) și (10), iar înălțimea gîtului flanșei L, cu relația (32). Relațiile (6), (10) și (32) — originale — sînt în funcție de raportul s_{p1}/s_{p0} și au fost stabilite prin analiză de regresie [5].

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

Tabelul 1

RELAȚII DE CALCUL

$K = D_1/D$ (1); $T = (K^2(1+8{,}55 \log K)-1)/(1{,}047+1{,}945\,K^2)\cdot(K-1))$ (2); $U = (K^2(1+8{,}55 \log K)-1)/1{,}36(K^2-1)\cdot(K-1)$ (3); $Y = (0{,}668+5{,}717\,K^2 \log K/(K^2-1)/(K-1)$ (4); $Z = (K^2+1)/(K^2-1)$ (5); $K_V = (0{,}569+1{,}37\cdot\ln(Sp_1/Sp_0))/(Sp_1/Sp_0)^3\,(1-0{,}139 \ln (Sp_1/Sp_0))$ (6); $L_0 = (DSp_0)^{0,5}$ (7); $K_2 = K_V\,h^3/UL_0\,Sp_0^2$ (8); $\delta = h^3/K_2$ (9); $K_F = (1{,}1235+0{,}011\,(Sp_1/Sp_0))/(1+0{,}208(Sp_1/Sp_0))$ (10); $K_1 = K_F h/L_0$ (11); $\varepsilon = K_1/h$ (12); $F_q = \pi D_3 bq$ (13); $F_G = 2\pi D_3 bmP_c$ (14); $F = \pi D_3^2 P_c/4$ (15); $A_0 = (F+F_G)/f'_{as}$ (16); $Aq = Fq/f^{20}_{as}$ (17); $a_G = (D_2 - D_3)/2$ (18); $P_s = (A_{nec}+A_{ef})\,f^{20}_{as}/2$ (19); $M_S = a_G P_S$ (20); $M'_c = M_S f'_{af}/f^{20}_{af}$ (21); $F_D = \pi D^2 P_c/4$ (22); $F_T = F - F_D$ (23); $a_T = (D_2 - D)/4 + a_G/2$ (24); $a_D = (D_2 - D - Sp_1)/2$ (25); $M_0 = a_G F_G + a_D F_D + a_T F_T$ (26); $K'_M = (\pi D_2/n(2d+h))^{0,5}$ (27); $K_3 = (1+K_1)/T + K_2 = (1+\varepsilon h)/T + h^3/\delta$ (28); $f_R = ((1+4K_1/3)\,K_M M_C)/K_3 Dh^2 = ((1+4\varepsilon h/3)\,K_M M_C)/K_3 Dh^2$ (29); $f_T = YK_M M_C/Dh^2 - Zf_R$ (30); $f_A = K_f K_M M_C/K_3 DS^2 p_1$ (31); $L = L_0 Sp_1/Sp_0 \ln (Sp_1/Sp_0)\,(0{,}04\,(Sp_1/Sp_0)^{0,5} - 0{,}44)/(1 - 1{,}37\,(Sp_1/Sp_0)^2)$ (32); $Q = 0{,}0062\,(L/3\,((D+2Sp_1)\cdot(D+2Sp_0) + (D+2Sp_1)^2 + (D+2Sp_0)^2) + D_1^2 h - D^2(L+h))$ (33); $B_{min} = A_{ef} f^{20}_{as}/2\pi D_3 q$ (34)

În cadrul condiției de optimalitate $K_f = 1$, se obțin flanșe cu greutate descrescătoare pentru valori crescătoare ale raportului s_{p1}/s_{p0}. Rezultă că adoptarea valorii $s_{p1} = \max.$ (s_{p0} fiind constant) constituie o altă condiție de optimalitate, subordonată, însă, celei definite anterior.

Păstrînd constante restul datelor, momentul de calcul M_c, are un minim pentru o valoare a diametrului mediu al garniturii D_3 considerată optimă ($D_{3\,opt}$), care se află în intervalul $D_{3\,min} - D_{3\,max}$ (fig. 1 și 3), oricare ar fi valoarea factorului de formă $K_f \cdot D_3 = D_{3\,opt}$ este, deci, o condiție de optimalitate independentă, la fel ca și condiția de optimalitate $K_f = 1$.

Recapitulînd, condițiile de optimalitate care trebuie respectate la proiectarea flanșelor pentru a minimiza greutatea acestora sînt:

1) $K_f = 1$; $s_{p1} = \max.$

și:

2) $D_3 = D_{3\,opt}$.

O premisă importantă pentru aplicarea acestora cu succes o constituie asigurarea unei strîngeri controlate a perechii de flanșe, respectiv a efortului în șuruburi, pentru a preîntîmpina strivirea garniturii.

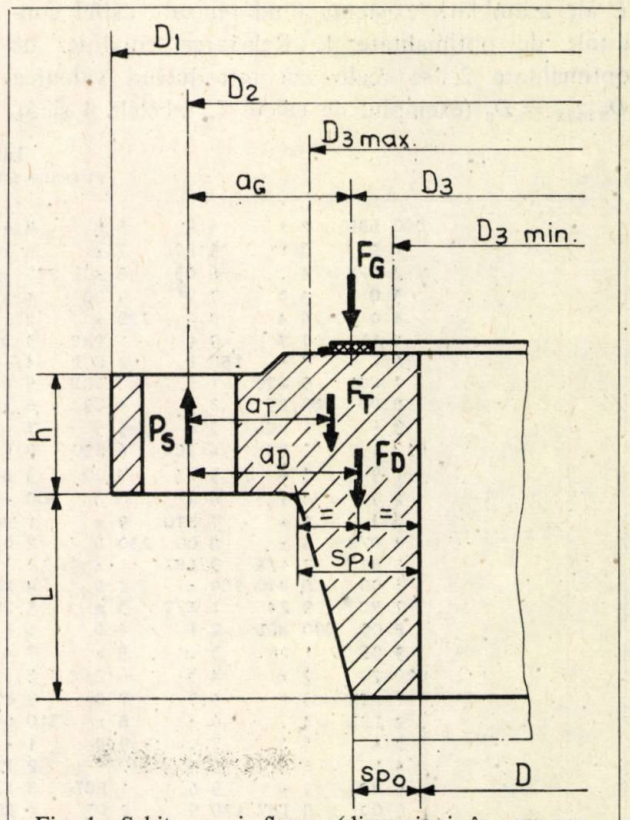


Fig. 1. Schița unei flanșe (dimensiuni în cm, cu excepția mărimilor F_T; F_G; F_D și P_S).

Algoritmul de calcul și optimizare

Algoritmul (fig. 2) respectă strict metodologia de calcul în vigoare conform [1], care este în esență identică cu alte metodologii standardizate [2, 3] și este astfel conceput încît să rezolve următoarele probleme:

A. Verificarea unei asamblări existente

Programul de bază scris pentru calculatorul Texas Instruments TI-59 (tabelul 2) și care corespunde algoritmului de optimizare se modifică conform tabelului 2 A. Prin aceasta, este posibil să se introducă în calcule valorile K_V, K_F, K_f și, respectiv,

Tabelul 2A

MODIFICĂRI ÎN PROGRAMUL DE BAZĂ

ADR.	INSTR.	ADR.	INSTR.
190	R/S	586	STO
222	R/S	587	25
401	R/S	601	RCL
402	STO	602	28
403	20	603	−
505	RCL	623	STO
506	20	624	27
507	x	625	RCL
583	R/S	626	28
584	EXC	627	NOP
585	28	628	+

L ale asamblării existente fiind relaxate astfel condițiile de optimalitate 1. Relaxarea condiției de optimalitate 2, se realizează introducînd valoarea $D_{3\,max} = D_3$ (exemplul de calcul 1, tabelele 4 și 5).

B. Calcul cu relaxarea condițiilor de optimalitate 1

Se procedează ca în cazul *A*, introducîndu-se în calcule valoarea $D_3 = D_{3min}$ (exemplul de calcul 2, tabelele 4 și 5).

Tabelul 2

PROGRAMUL DE CALCUL

| | | |

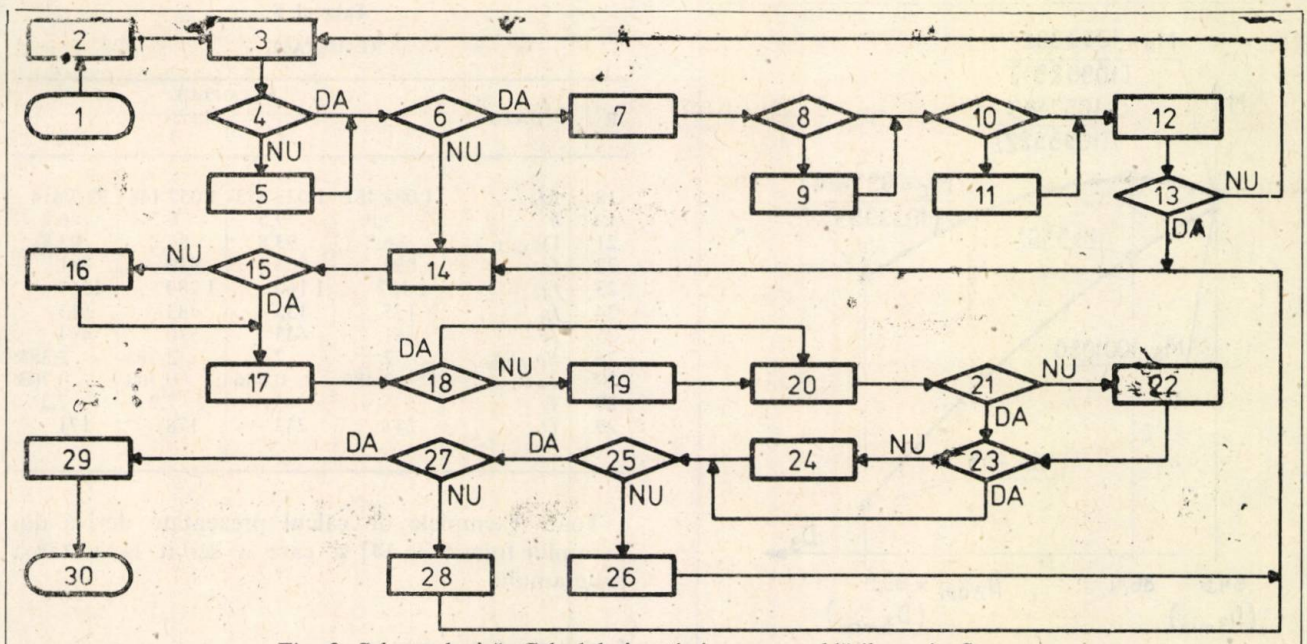


Fig. 2. Schema logică. Calculul şi optimizarea asamblărilor prin flanşe:
1 — START A; *2* — $K(1)$; $T(2)$; $U(3)$; $Y(4)$; $Z(5)$; $K_V(6)$; $\delta(7; 8; 9)$; $K_F(10)$; $(11; 12)$; *3* — $F_q(14)$; $F_G(14)$; $F(15)$; $A_0(16)$; $A_{nec} = A_q(17)$; *4* — $A_q \geq A_0$; *5* — $A_{nec} = A_0$; *6* — $A_{ef} \geq A_{nec}$; *7* — $a_G(18)$; $M_S(19; 20)$; $M'_C(21)$; $F_D(22)$; $F_T(23)$; $a_T(24)$; $a_D(25)$; $M_C = M_0(26)$; *8* — $M_0 \geq M'_C$; *9* — $M_C = M'_C$; *10* — $M_C \geq M_{max}$; *11* — $M_{max} = M_C$; $D_{3OPT} = D_3$; *12* — $D_3 = D_3 + 0{,}2$: *13* — $D_3 \geq D_3 \geq D_{3\,max}$; *14* — $K_M(27)$; *15* — $K_M \geq 1$; *16* — $K_M = 1$; *17* — $K_3(28)$; $f_R(29)$; $MAX = f_T(30)$; *18* — $MAX \geq f_R$; *20* — f_A (31); $f_T = (f_A + MAX)/2$; *21* — $MAX \geq f_F$; *22* — $MAX = f_F$; *23* — $MAX \geq f_A/1{,}5$; *25* — $f^t_{af} \geq MAX$; *26* — *STF* 1; $h = h + 1$; *27* — *IFF* 1; *28* — $h = h - 1$; *29* — $L(32)$; $Q(33)$; $B_{min}(34)$; *30* — *PRT* conţinutul registrelor $R01$—$R29$; *END*.

Tabelul 3
ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

R	DATA	R	DATA	R	DATA	R	DATA
0	i	10	f^t_{as}	22	K_M	27	U
	Sp_1/Sp_0	11	f^{20}_{as}		f_F		δ
	$a_G/2$	12	n	23	$\pi P_C/4$		L/Lo
	$(D_2 - D)$	13	d		F_D	28	K^2
	f_R	14	A_{ef}		$F_D a_D$		$F_G/2$
	$(D + 2Sp_1)$	15	f^t_{af}		K_3		$F_G a_G$
1	D_1	16	f^{20}_{af}		f_A		$(F_G a_G + F_D a_D)$
2	D	17	D_2	24	$1/(K^2 - 1)$		M_0
3	Sp_0	18	M_{max}		Z		f_T
4	Sp_1	19	h		f_R		L
5	D_3	20	$D_{3\,max}$	25	T	29	K
6	b	21	D_{3OPT}; K_f		f_T		$1/L_0$
7	q	22	F	26	$(K - 1)$		ε
8	m		F_T		Y		$(D + 2Sp_0)$
9	P_c		$F_T a_T$		Sp_1/Sp_0		Q

C. Calcul cu relaxarea condiţiei de optimalitate 2

Se utilizează programul de bază şi valoarea $D_{3\,max} = D_3$ (exemplul de calcul 3, tabelele 4 şi 5).

D. Calcul de optimizare cu respectarea condiţiilor de optimalitate 1 şi 2

Se utilizează programul de bază, introducînd în calcule valorile $S_{p1} = max$ şi $D_3 = D_{3min}$. Valorile K_V, K_F şi L sînt calculate prin program, corespunzător condiţiei de optimalitate $K_f = 1$ (exemplul de calcul 4, tabelele 4 şi 5).

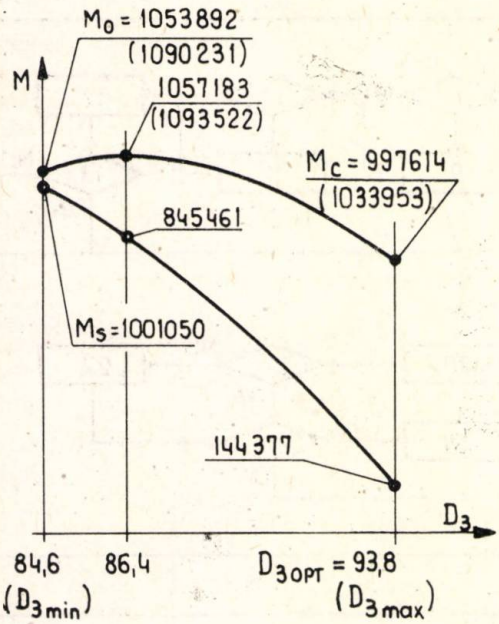


Fig. 3. $M = f(D_3)$ pentru exemplele de calcul 2 și 4 (cifrele în paranteză corespund exemplului 2).

Tabelul 4
EXEMPLE DE CALCUL
DATE DE INTRARE

I	DATA	EXEMPLUL 1	2	3	4
1	D_1	101	101	101	101
2	D	81,3	81,3	81,3	81,3
3	Sp_0	1,3	1,3	1,3	1,3
4	Sp_1	2,6	2,6	3,1	3,1
	K_V	0,23	0,23	—	—
	K_F	0,83	0,83	—	—
5	D_3	86,2	84,6	86,2	84,6
6	b	0,9	0,9	0,9	0,9
7	q	260	260	260	260
8	m	2,75	2,75	2,75	2,75
9	P_c	28	28	28	28
10	f_{as}^{f}	1 400	1 400	1 400	1 400
11	f_{as}^{20}	1 400	1 400	1 400	1 400
12	n	32	32	32	32
13	d	3,0	3,0	3,0	3,0
14	A_{ef}	172,6	172,6	172,6	172,6
15	f_{af}^{t}	910	910	910	910
16	f_{at}^{20}	1 050	1 050	1 050	1 050
17	D_2	95,2	95,2	95,2	95,2
18	M_{max}	9.10^9	9.10^9	9.10^9	9.10^9
19	h	9,0	9 0	7,0	7,0
20	$D_{3\,max}$	86,2	93,81	86,2	93,81
	K_f	1,3	1,3	—	—
	L	5	5	—	—

Tabelul 5
REZULTATE

R	DATA	EXEMPLUL 1	2	3	4
18	M_c	1 093 487	1 033 953	1 057 148	99 7 614
19	h	9,9	9,5	6,5	6,2
21	$D_{3\,QPT}$	86,2	93,8	86,2	93,8
22	f_F	899	903	910	891
23	f_A	1 137	1 160	1 289	1269
24	f_R	125	135	483	513
25	f_T	661	645	530	494
26	Sp_1/Sp_0	2	2	2,385	2,385
27	L/L_0	0,486	0,486	0,703	0,703
28	L	5	5	7,2	7,2
29	Q	241	232	178	171

Toate exemplele de calcul prezentate derivă din exemplul folosit în [4] și care a servit la testarea programului.

Instrucțiuni de operare

1. Comanda START se realizează prin apăsarea tastei *A*.

2. Se introduc datele de calcul solicitate prin afișarea mesajelor de forma i, iii . . . ($i = 1, 2, \ldots 20$), după ce în prealabil au fost pregătite ca în tabelul 4.

Observații

— la operarea în cazurile de proiectare *A* și *B*, opririle succesive ale calculatorului reclamă introducerea valorilor K_V, K_F, K_f și, respectiv, L, în această ordine;

— dacă se dorește reluarea calculelor cu date parțial modificate, acestea se introduc în registrele respective (tabelul 3), se activează flagul zero (STF 0) și se apasă tasta *A* pentru comanda START.

3. Cînd problema este rezolvată, calculatorul tipărește fie toate datele din registrele de lucru, fie numai datele din registrele care conțin rezultatele. Pentru acest din urmă caz, instrucțiunea NOP de la adresa 714 și următoarea se înlocuiesc prin tastarea cifrei 18. În lipsa printerului, se apelează registrele care conțin rezultatele, respectiv registrele 18—29.

Concluzii

1. Algoritmul prezentat a fost aplicat în cele mai diverse cazuri de proiectare, care au acoperit domeniul practicat al dimensiunilor, presiunilor, temperaturilor, materialelor de execuție și tipodimensiunilor de garnituri, constatîndu-se că în majoritatea cazurilor soluția optimă corespunde situației $K_f = 1$. Pentru această situație au fost folosite relații de calcul originale ale factorilor flanșei. Excepțiile, deși reduse ca număr, nu pot fi explicate decît prin strînsa interdependență și influență a tuturor parametrilor flanșei în calculul de dimensionare. Chiar și în aceste cazuri de excepție, soluția care corespunde valorii $K_f = 1$ este apropiată de cea optimă. Totuși, un algoritm care să conducă în toate cazurile la soluția strict optimă trebuie să investigheze și soluțiile

bazate pe $K_f \neq 1$. Algoritmul prezentat poate fi adaptat cu uşurinţă pentru a satisface acest obiectiv, în care caz relaţiile de calcul trebuie să includă şi formulele care modelează factorii flanşelor pe tot domeniul. Astfel de formule sînt publicate în [2] şi [6], cu menţiunea că cele din urmă, păstrînd precizia, sînt mult mai simple, reclamînd o memorie de programare şi un timp de calcul incomparabil reduse.

2. Au fost formulate condiţii de optimalitate care reduc spaţiul de cercetare şi care asigură proiectarea asamblărilor prin flanşe cu consum minim de metal, sau apropiat de acesta.

3. S-a prevăzut opţiunea de renunţare parţială sau totală a condiţiilor de optimalitate şi astfel există posibilitatea examinării unor soluţii învecinate sau verificarea unor flanşe existente.

4. S-a algoritmizat determinarea diametrului optim al garniturii.

5. Pentru cazul $M_0 > M_s$, condiţia de optimalitate 2 este mai puţin eficientă, comparativ cu condiţiile de optimalitate 1, în sensul că reducerea greutăţii flanşelor este relativ mică (4—5%). Pentru cazul invers, adică $M_0 < M_s$, condiţia de optimalitate 2 devine importantă.

6. Efectul sensibil pe care modificarea diametrului mediu al garniturii îl are asupra momentului M_s poate fi exploatat favorabil în timpul încercării hidraulice de rezistenţă, prin utilizarea unei garnituri avînd D_3 diferit de cel al garniturii prevăzute în regimul de operare.

7. Algoritmul conceput permite calculul unui număr variat de cazuri de proiectare prin modificări minore în program, putînd fi implementat pe orice alt calculator de capacitate echivalentă.

8. Datele de intrare sînt solicitate de mesaje afişate de calculator, uşurîndu-se astfel operarea sa.

9. Optimizarea flanşelor conduce la o mportantă economie de metal.

10. Introducerea strîngerii controlate a şuruburilor la asamblarea prin flanşe este o premisă importantă pentru o proiectare optimă a acestora.

Notaţii (cu excepţia celor definite în figura 1)

b — lăţimea eficace de calcul a garniturii, cm;
q — presiunea de strîngere specifică a garniturii, daN/cm²;
m — coeficient specific garniturii;
P_c — presiunea de calcul pentru flanşă, MPa;
f_{as}^t; f_{as}^{20} — efortul unitar admisibil pentru materialul şuruburilor la temperatura de calcul şi, respectiv, la 20°C, daN/cm²;
n — numărul de şuruburi;
d — diametrul nominal al şuruburilor, cm;
A_{ef} — aria totală efectivă a secţiunilor transversale ale şuruburilor, determinate la fundul filetului sau în zona celui mai mic diametru, cm²;
f_{af}^t; f_{af}^{20} — efortul unitar admisibil pentru materialul flanşei la temperatura de calcul şi, respectiv, la 20°C, daN/cm²;
$M_{max} = M_c$ — valoarea de calcul a momentului de încovoiere din flanşă, daNcm;
Restul notaţiilor conform relaţiilor de definiţie (tabelul 1).

Bibliografie

1. * * * Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice sub presiune, C_4—1978, Colecţia ISCIR, 1979.
2. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sect. viii, divizia 1, 1974.
3. * * * Specification for Unifired fusion welded pressure vessel, BS 5500, BSI-London, 1976.
4. BROWNELL, E. L. şi YOUNG, E. H., Process Equipment Design, Ed. John Wiley, 1959.
5. PAMFIL, V., Rev. Chim. 34, nr. 6 1983, p. 511.
6. PAMFIL, V., Rev. Chim. 35, nr. 1, 1984, p. 56.

Intrat în redacţie: 24. XI. 1982

BIPM (Biroul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi) Sistemul Internaţional de Unităţi (SI)

NOUA DEFINIŢIE A METRULUI

Deoarece laserii constituie surse de radiaţii optice avînd calităţi excepţionale în ceea ce priveşte puritatea spectrului, s-a considerat necesară înlocuirea radiaţiei de referinţă a kriptonului 86, care definea metrul (a 11-a CGPM din 1960).

În 1969 s-a reuşit stabilizarea unui laser cu heliu — neon (emiţînd în infraroşu) şi să i se măsoare lungimea de undă în comparaţie cu cea a etalonului de kripton 86. În 1972 s-a reuşit măsurarea frecvenţei sale prin comparaţie cu cea a etalonului de cesiu care defineşte secunda. Ori frecvenţa f şi lungimea de undă în vid λ ale aceleiaşi radiaţii sînt legate de viteza luminii în vid c prin relaţia $\lambda f = c$. Viteza luminii în vid poate fi deci obţinută prin această dublă măsurare de lungime de undă şi frecvenţă. În marile laboratoare de metrologie s-a obţinut pentru c valoarea de 299 792 458 m/s cu o precizie deosebită. Incertitudinea acestei valori este de 1,2 m/s. Pe baza acestor date în 1975 cea de-a 15-a CGPM a recomandat ca această valoare să rămînă neschimbată în viitor. Această declaraţie, luată ca atare, constituie deja în mod implicit o nouă definiţie a metrului. La cea de-a 17-a CGPM din 20 octombrie 1983 s-a adoptat următoarea definiţie pentru metru:

„*Metrul este lungimea drumului parcurs de lumină în vid în timp de 1/299 792 458 secunde*".

Noua definiţie nu va aduce nici o modificare în măsurările noastre din domeniul chimiei. Din punct de vedere pur ştiinţific, ea nu va aduce nici o perturbare în metrologia lungimilor.

Precizia metrului este de această dată cea a unităţii de timp, adică de 100 000 de ori mai bună decît a unităţii de lungime bazată pe kripton. De altfel noua definiţie se bazează pe o constantă fizică universală şi nu pe dimensiunea unui obiect material sau a unei radiaţii emise de o substanţă oarecare. Ea oferă bune garanţii de perenitate. Material prelucrat de D. I. Marchidan după Bulletin de la Société Française de Physique, No 51 Nouvelle Série, Janvier 1984, p. 9 (vezi şi Rev. Chim. **33**, 1982, p. 191).

POMPILIA DUMITRESCU

Sisteme de analiză a suprafețelor

C.Z.: 533.544

Lucrarea prezintă tehnicile moderne utilizate pentru caracterizarea suprafețelor solide. Se prezintă aparatura cea mai recentă, care utilizează tehnici combinate AES—SIMS, AES—SIMS—ESCA. Se dau cîteva exemple de aplicații tipice în diverse domenii: geologie, metalurgie, electronică.

The paper shows the modern techniques used in the caracterization of solid surfaces. The latest achievements in instruments using combined AES—SIMS, AES—SIMS—ESCA are presented. Several typical exemples in various domains (geology, metallurgy, electronics) are given.

В работе излагаются современные способы характеристики твердых поверхностей. Описывается новейшая аппаратура, основанная на комбинированной технике AES—SIMS, AES—SIMS—ESCA.
Приводятся несколько примеров типичного применения в различных областях: геологии, металургии, электронике.

În ultimii ani, au apărut și s-a dezvoltat un mare număr de metode destinate analizei compoziției suprafețelor solide. Printre acestea, spectrometria Auger AES, spectrometria ionilor secundari SIMS și analiza fotoelectronilor ESCA (XPS) sînt cel mai mult evidențiate din punctul de vedere al calității rezultatelor [1].

Dintre aceste trei metode, desigur, fiecare prezintă avantaje intrinsece și pot fi alese și adaptate în funcție de cazurile particulare ale problemei pusă în studiu.

Totuși, diversitatea lucrărilor și îndeosebi marea varietate a probelor supuse unei analize a suprafețelor fac ca totalitatea de informații să nu poată fi obținută decît prin combinarea a două sau trei din aceste metode.

Instrumentele din seria LAS (systemes d'analyse de surfaces) oferă din ce în ce mai mult în ultimii ani avantajul combinării Auger-SIMS și Auger-SIMS-ESCA, prin modelele cele mai recente.

În tabelul 1 se prezintă acest mod de combinare a tehnicilor pe modelele de instrumente cele mai recente (LAS 600, 2000, 3000).

Tehnica AES reprezintă spectroscopia de electroni Auger care permite analiza elementară a suprafețelor.

Vizualizarea probelor se bazează pe strălucirea unui ecran de vizualizare care poate fi modulat prin curentul absorbit de probă sau curentul de electroni secundari amplificați, baleiajul ecranului fiind sincronizat cu cel al fasciculului primar.

Dr. chim. POMPILIA DUMITRESCU, Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase — București.

Tehnica SEM (Scanning Electron Microscopy) folosește același principiu utilizat la o microsondă Auger, permițînd obținerea de informații asupra topografiei suprafeței prin baleiaj microscopic.

SAM (Scanning Auger Microscopy). În acest caz, imaginea Auger este obținută modulînd strălucirea unui ecran cu ajutorul unei memorii, în funcție de amplitudinea unui pic Auger. Suprafața probei fiind baleiată printr-un fascicul primar, imaginea obținută arată distribuția elementului considerat la suprafață. Prin acest sistem se poate obține o analiză completă de elemente prezente. Distribuția unui element (SAM) este, în general, corelată cu micrografia de la suprafață (SEM).

Profil Auger. Tehnica permite ca prin intermediul unei ținte (tub) de ioni de la suprafață supusă spectroscopiei Auger să se determine variația concentrației unuia sau a mai multor elemente în funcție de profunzime.

SIMS (Secondary Ion Masspectroscopy) permite analiza fizico-chimică a suprafețelor solide conductoare, semiconductoare și izolatoare. Supusă unui bombardament de ioni primari, proba este superficial pulverizată. Acest bombardament provoacă o emisie de particule secundare, parțial constituite din ioni pozitivi și negativi. Analiza în masă, spectrul obținut reflectă compoziția suprafeței probei.

Vizualizarea probei permite ca fasciculul de ioni primari să fie focalizat și baleiat pe suprafața probei. Emisia electronică a suprafeței este amplificată cu ajutorul unui multiplicator de electroni înregistrat pe un ecran catodic, al cărui baleiaj este cuplat cu baleiajul fasciculului primar. Acest accesoriu permite

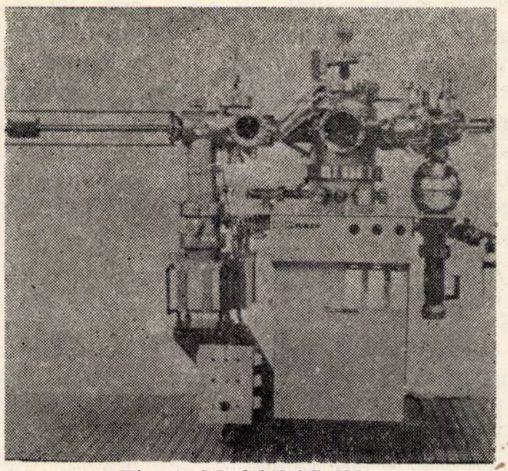


Fig. 1. Model LAS-600.

„vizualizarea electronică" a probei, conducînd la o selecție ușoară și rapidă a zonei de analizat.

Imaginea ionică constă în obținerea unei imagini ionice identice cu cea precedentă. Strălucirea ecranului catodic este modulată prin intensitatea picului elementului sau compoziției chimice detectate. Rezolvarea spațială a imaginii obținute este în funcție de diametrul spotului primar.

Profil de concentrație. Cu ajutorul baleiajului fasciculului primar se provoacă o pulverizare uniformă a probei. Înălțimea unui pic în funcție de timpul de bombardament permite determinarea variațiilor de concentrație a unui element sau a compoziției chimice în funcție de profunzime (adîncime).

TD (Thermal Desorption — desorbție termică) constă în spectrometria de masă a ionilor emiși prin încălzirea probei.

ESD (Electron Stimulated Desorption — desorbție stimulată) constă în spectrometria de masă a ionilor emiși de o probă supusă unui bombardament electronic.

SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy) reprezintă spectroscopia de masă a particulelor neutre produse prin pulverizare. Aceste particule neutre, produse prin bombardament ionic al suprafeței, sînt ionizate într-o cameră de ionizare auxiliară.

RGA (Residual Gas Analysis) permite analiza gazelor reziduale prin spectrometria de masă, în camera de analiză.

PSD (Photo Stimulated Desorption — desorbție foto stimulată) analizează în masă ionii emiși de o probă bombardată de fotoni.

XPS (*X*-Ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA) analizează fotoelectronii emiși pe o suprafață excitată de un fascicul primar de raze X.

DEL sau LEED (Diffraction Electron Lents) analizează difracția de electroni lenți pe o suprafață monocristalină.

În general, așa cum s-a menționat, cele mai recente tipuri de sisteme de analiză a suprafeței sînt:

1) Modelul LAS-6000 (fig 1);
2) Modelul LAS-2000 (fig. 2);
3) Modelul LAS-3000 (fig. 2),

ale firmei I.S.A. — Riber sau Comef — Franța [2].

LAS-600 este un model mai simplu, permite o combinare mai redusă de tehnici (așa cum se vede în tabelul 1, în special AES și SIMS). LAS-2000

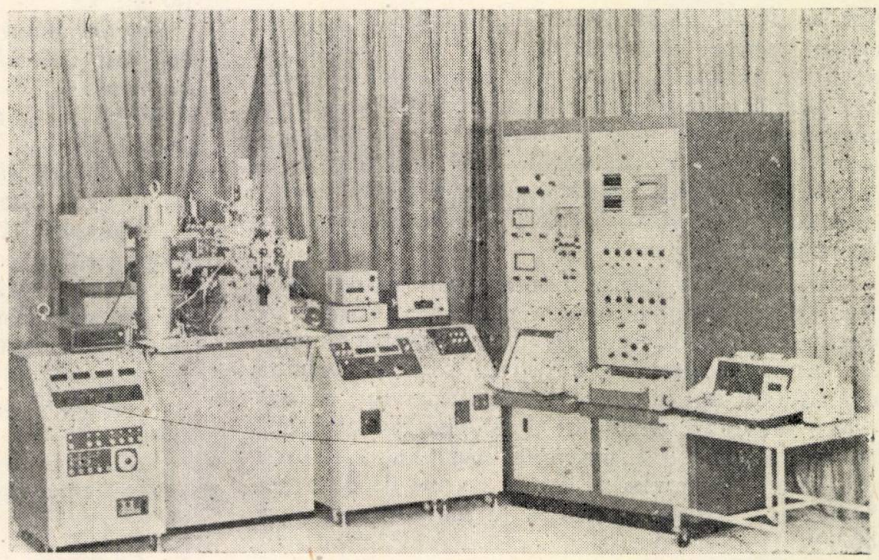


Fig. 2. Model LAS-2000, respectiv 3000.

Tabelul 1

MODEL	AES	Vizualizarea eșantionului	SEM	SAM	Profil Auger	SIMS	Vizualizarea eșantionului	Imaginea ionică	Profil SIMS	TD	PSD	ESD	SNMS	RGA	DEL	XPS
LAS 600	*	*			*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
LAS 2000	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*
LAS 3000	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

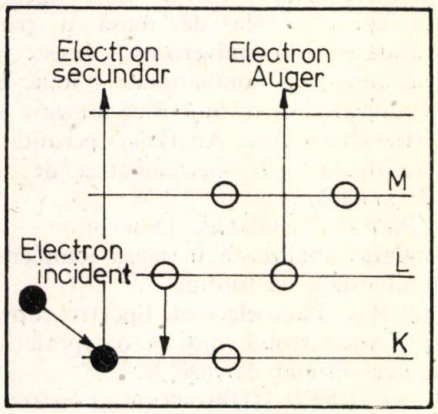


Fig. 3. Tranziție Auger — KLL.

este un model mai complet și, în fine, LAS-3000, care ca design este asemănător cu LAS-2000, prezintă îmbunătățiri în sistemul de baleiere al microprobei ionice și o combinare mai completă a analizoarelor.

Indiferent de modelul prezentat, aceste sisteme se compun din două camere: camera de introducere și tratare a mostrei și camera de analiză, în care pot fi montate tehnicile amintite, în principal LEED, Auger, SIMS și XPS (ESCA). Ambele camere sînt vidate, avînd fiecare propriul sistem de pompe, evitînd punerea în contact cu aerul. În plus, mostra poate fi tratată (curățire prin bombardare ionică, încălzire) în sistem, înainte de analiză. În camera de analiză există un manipulator cu trei translatoare micrometrice și două rotații, care primește portmostra și o poziționează în fața diferitelor analizoare.

În continuare se vor descrie detaliat aceste analizoare utilizate.

1. *LEED* (Low Energy Electron Diffraction). Tehnica constă în bombardarea suprafeței mostrei cu electroni avînd o energie scăzută și analizarea direcției și energiei electronilor difractați, ceea ce permite cunoașterea structurii cristaline. Aparatul utilizat este o succesiune de 4 grile emisferice, iar tensiunile aplicate acestor grile sînt astfel încît doar electronii elastici le pot traversa și forma scheme de difracție. Tunul este coaxial și energia sa variază între 0 și 600 V.

2. *Sistemul AUGER—AES* (Auger Electron Spectroscopy), se referă la analizarea din punctul de vedere al energiei electronilor „Auger" emiși de mostra supusă unei bombardări electronice. În spectroscopia electronilor Auger, atomii care compun suprafața probei sînt excitați de un fascicul electronic primar. Un electron al fasciculului primar ionizează un atom, expulzînd un electron din stratul KLM. Un electron al unui nivel superior cu energie mai mare vine să completeze golul astfel creat, furnizînd suficientă energie care să permită o nouă tranziție al unui al doilea electron din atom, dîndu-i o energie ce nu depinde decît de nivelul de energie pusă în joc. Acest electron este numit „electron Auger", care are o energie caracteristică atomului donor și permite identificarea provenienței sale dacă se analizează din punctul de vedere al energiei. Figura 3 prezintă o astfel de tranziție Auger KLL.

Cînd un electron de valență este inclus într-o astfel de tranziție, se poate obține o informație cu privire la starea de valență a materialului supus analizei.

Aparatul folosit în sistemul LAS 2000 și 3000 este modelul ASC 2000 [2], prevăzut cu un analizor cu oglindă cilindrică, energia primară maximă fiind de 10 keV, rezoluția spațială fiind sub 1 μ, iar cea energetică sub 0,3%. Acest aparat permite următoarele tehnici:

— topografia suprafeței (SEM);

— compoziția totală a acesteia punct cu punct (AES);

— localizarea elementelor din punctul de vedere al suprafeței (SAM);

— profilul de concentrare a elementelor în profunzime.

Metalurgia și electronica folosesc din plin domeniul spectrometriei Auger și, mai ales, dacă tunul cu electroni permite distingerea detaliilor suprafeței cu o mare rezoluție spațială. Aparatul permite pe un ecran video imagini de electroni secundari obținuți continuu, ceea ce face posibilă o poziționare precisă a părții interesante a suprafeței și trasarea punctelor Auger în puncte foarte apropiate.

Imaginea Auger (SAM) este obținută prin modularea intensității spațiului unui ecran cu memorie cu ajutorul amplitudinii unui maxim Auger selecționat.

Profilul Auger necesită un tun cu ioni de mare densitate 200 μ/cm^2, energie de 3 keV, baleiajul fasciculului de ioni permite coeficienți de eroziune uniformi și cratere plate, pentru evitarea efectelor marginale.

O schemă sinoptică a unui aparat ASC-2000 automatizat este prezentată în figura 4 [2].

3. Sistemul XPS sau ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) se referă la spectroscopia electronului. Măsurătorile energiilor de legătură și ale intensităților relative conduc la informații ce se referă la regiunea suprafeței, în special cele neuniforme, particule sferice, catalizatori contaminați.

În general, părțile componente ale unui model ESCA sînt:

— sursa de fotoni X;

— sistemul optic cu rezoluție ridicată pentru ana-

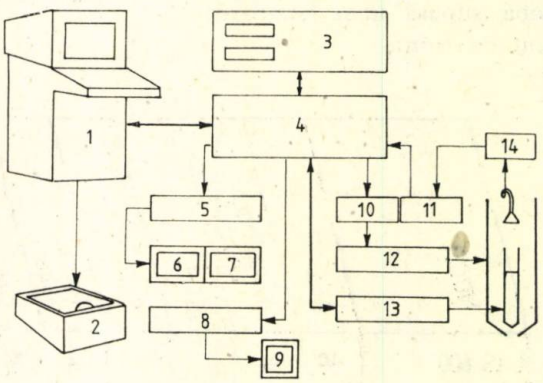


Fig. 4. Model Auger—ASC—2000:
1 — unitate „display"; *2* — hard copy; *3* — unitate de discuri; *4* — unitate de memorie; *5* — (baleiaj) imagine Auger; *6, 7* — CRT; *8* — baleiaj video; *9* — TV; *10* — DAC; *11* — contor; *12, 13* — sistem de control; *14* — preamplificator.

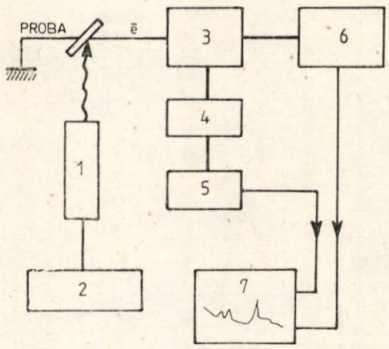


Fig. 5. Model ESCA—100:
1 — sursa de fotoni X; *2* — ACX—600; *3* — spectrometru; *4* — preamplificator; *5* — contor; *6* — sistem de control; *7* — inregistrator $x - y$.

liza fotoelectronilor emişi de suprafaţa probei;

— sistemul de detecţie şi cel de vizualizare a spectrelor.

Configuraţia unui astfel de model — ESCA 100! — este prezentată în figura 5 [2].

4. *Sistemul SIMS* (Secondary Ion Mass Spectrometer). La acest tip de aparat, suprafaţa de analizat este bombardată cu un fascicul de ioni, şi ionii secundari emişi de suprafaţă sînt analizaţi de un spectrometru de masă.

Dacă bombardarea ionică primară este moderată ca energie şi ca densitate, doar primele monostraturi sînt analizate şi ne aflăm în prezenţa unei metode nedestructive, care este o metodă „adevărată" de analiză a suprafeţei. Această metodă este numită „SIMS statică".

Pentru a arăta superioritatea acestei metode faţă de celelalte metode expuse, analiza completă a suprafeţei constă în:

— o informare privind adîncimea monostratului;
— detecţia de elemente, precum şi compuşii chimici;
— posibilitatea detecţiei (separării) izotopilor;
— sensibilitatea ridicată;
— rezoluţie ridicată;
— aplicarea la toate tipurile de probe, suprafeţe cu rugozităţi şi probe neconductoare;
— neinfluenţarea procesului de analiză asupra compoziţiei suprafeţei şi structurii.

Din cele enunţate, rezultă că nu există metode care să satisfacă toate aceste necesităţi. Astfel, spectroscopia Auger sau ESCA nu permit să se distingă diferiţi izotopi sau să detecteze hidrogenul.

LEED, pe de altă parte, nu este capabil să identifice starea de legătură a atomilor suprafeţei, deci nu este capabil să detecteze compuşii chimici. Se pare că SIMS prezintă cele mai multe posibilităţi pentru a face o analiză cît mai completă. Pentru confirmare, este necesar să se examineze procesul fundamental care are loc în timpul bombardării ionice a suprafeţei.

În figura 6 se prezintă procesele care au loc în regiunea suprafeţei.

Cînd o suprafaţă solidă este bombardată cu ioni primari în domeniul a cîţiva keV, aceşti ioni primari PI nu vor fi reflectaţi la suprafaţă, ci vor penetra la o anumită adîncime în solid şi vor transfera energia lor la atomii reţelei. O parte din această energie atinge din nou suprafaţa, emiţînd o particulă la suprafaţă, care poate fi un atom sau un grup de atomi încărcaţi sau nu (SI). Fiecare punct al suprafeţei devine, deci, o sursă de ioni secundari, caracteristici pentru elementele sau izotopii care se află în acel punct.

Deci, procesele care au loc la suprafaţă sînt două:

1) schimbările la suprafaţă lîngă impactul de ioni primari;

2) procesele de emisie.

Schimbările produse în jurul punctului de impact sînt:

— ionii primari vor fi integraţi în reţea;
— energia transmisă în reţea poate duce la o creştere a dezordinii în reţea şi reacţii chimice, în special la suprafaţă, care adesea este acoperită cu un film de adsorbţie;
— particulele sînt îndepărtate din reţea (sputtering efect).

În procesele de emisie se pot observa:

— electroni secundari;
— atomi neutri şi grupuri de atomi;
— atomi încărcaţi + sau — (aşa-numiţii ioni secundari SI);
— fotoni.

În SIMS, se foloseşte numai emisia de ioni secundari pozitivi şi negativi, pentru cercetarea compoziţiei suprafeţelor.

Componentele de bază ale unui spectrometru pentru înregistrarea ionilor secundari constă, în forma cea mai simplă, din: sursa de ioni primari PI ——— sursa de ioni secundari SI ———— analizorul de masă ———— detectorul de ioni, aşa cum se prezintă în figura 7.

O schemă mai completă este prezentată în figura 8, cu principalele unităţi: sursa de ioni primari, ţinta de ioni secundari, analizorul de masă şi unitatea de detecţie a ionilor.

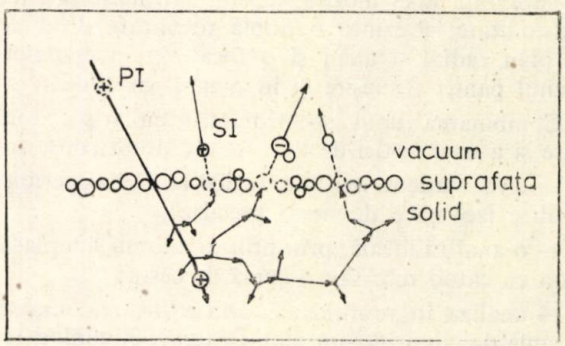


Fig. 6. Interacţiunea unui ion cu o suprafaţă solidă.

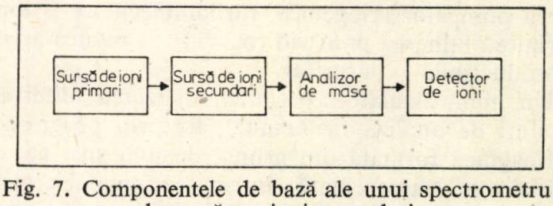


Fig. 7. Componentele de bază ale unui spectrometru de masă cu ioni secundari.

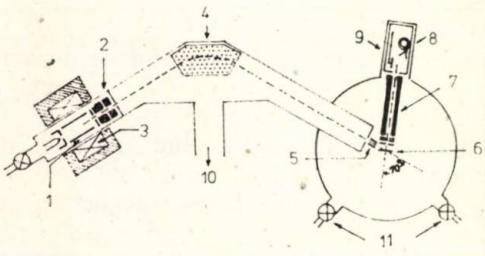


Fig. 8. Prezentarea schematică a unui spectrometru de masă cu ioni secundari:
1 — camera de ionizare; *2* — lentile cvadrupol; *3* — serpentină; *4* — cîmp magnetic; *5* — centrarea plăcilor; *6* — țintă; *7* — analizorul cvadrupol; *8*, *9* — deflector; *10* — pompa turbomoleculară; *11* — valve.

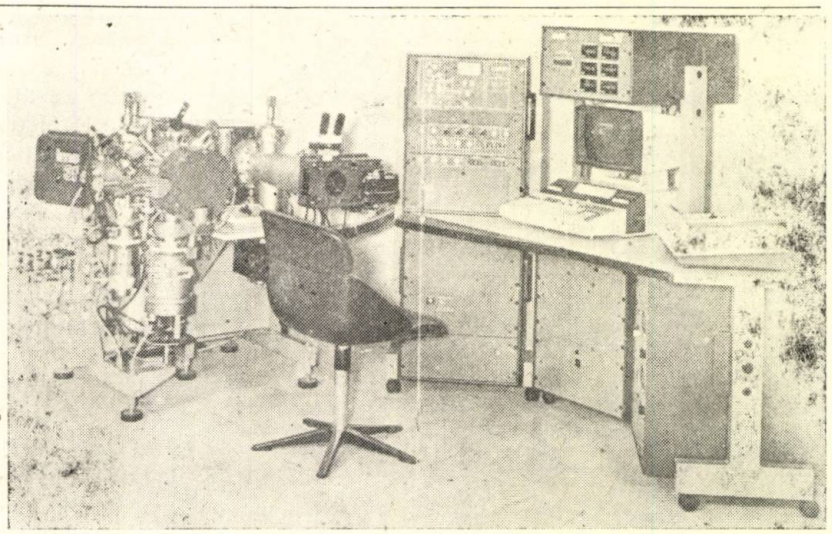


Fig. 9. Spectrometrul de masă tip IMS — 3 F — Thomson.

Ionii secundari emiși din suprafață sînt analizați în analizorul de masă, care poate fi un cîmp magnetic, cu simplă sau dublă focalizare, cînd se asociază și un cîmp electric, un filtru de masă cuadrupol sau un spectrometru de masă cu timp de zbor. În unitatea de detecție, ionii secundari ai maselor selectate sînt în final detectați și înregistrați.

În general, se utilizează tot mai mult spectrometrele de masă cu analizor cvadrupol, permițînd și analiza gazelor reziduale.

În figura 9 se prezintă un tip modern de spectrometru de tip IMS — 3F — Thomson, poate ultimul ca model, care permite atingerea unor performanțe net superioare oricărei alte surse ionice [4]. El prezintă o triplă focalizare, care permite obținerea simultană a unei imagini a repartizării elementelor la suprafața unei mostre, rezoluție în masă și o mare sensibilitate. Prezintă o dublă focalizare de direcție în plan radial și axial și o focalizare a energiei în planul pantei de ieșire și în planul imaginii.

Combinarea unui spectrometru cu triplă focalizare și a unei optici de transfer are drept consecințe:

— o rezoluție în masă de la 200 la 10 000, permițînd analize izotopice de mare precizie;

— o analiză locală, prin utilizarea unui duoplasmotron cu catod rece sau o sursă de cesiu;

— analiza în profunzime prin utilizarea unei diafragme de cîmp într-un plan imagine, eliminînd toate efectele parazite datorate marginilor suprafeței.

Spectrometrul este construit în întregime din oțel inoxidabil, permițînd încălzire pînă la 150°C. Utilizarea pompelor criogenice, turbomoleculare și ionice permite obținerea unui vid foarte înalt pentru analiza reproductibilă a urmelor.

Un minicalculator permite realizarea diferitelor moduri de analiză fie manual, fie prin programare.

Imaginea formată din grupul de ioni specifici este mărită și transformată într-o imagine elctronică echivalentă care poate fi observată pe un ecran fluorescent și înregistrată pe o peliculă fotografică. Ea indică harta de distribuire a diferitelor tipuri de ioni la suprafața mostrei.

Principalele funcții analitice ale spectrometrului prezentat sînt:

— analiza cantitativă;
— analiza suprafețelor;
— analiza distribuției elementelor la suprafața mostrei;
— analiza în masă;
— analiza în profunzime;
— analiza chimică și izotopică;
— analiza pas cu pas.

Toate aceste moduri de analiză permit rezolvarea majorității problemelor puse de analiza solidelor într-un mare număr de domenii, și anume: electronica, geologia, metalurgia, biologia, fizica solidelor.

În continuare se prezintă cîteva exemple de aplicații tipice.

Analiza chimică și izotopică

Spectrometrul permite analiza tuturor elementelor din tabelul lui Mendeleev. Spectrul de masă are un domeniu cuprins între masa 1 și 250:

— dimensiunea probei — diametre de la 1 la 400 μm;
— o rezoluție de masă de la 200 la 10 000;
— o limită de detecție cuprinsă între p.p.b. și p.p.m., în funcție de randamentul ionic al elementelor.

Aplicații tipice

Geologie
— analiza cantitativă a mineralelor prin decapare;
— analiza izotopică cu o precizie și reproductibilitate de 0,3%.

Metalurgie
— analiza cantitativă;
— studiul coroziunilor, oxidărilor, difuziunilor;
— analiza elementelor ușoare — hidro-
— genul.

Biologie
— microanaliza la scara celulei;
— analiza microrecoltărilor;
— analiza izotopilor cu radioactivitate de durată.

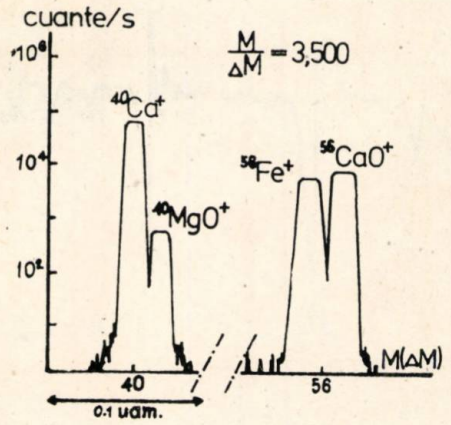


Fig. 10. Analiza izotopică cu rezoluţie de masă $M/\Delta M = 3\,500$

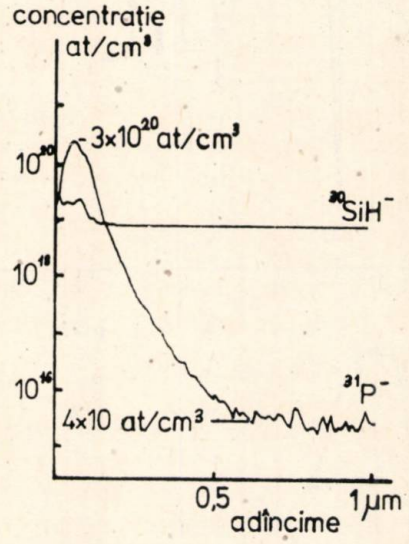


Fig. 11. Analiza în profunzime a siliciului amorf.

Electronică — analiza cantitativă;
— difuziune, implantare, straturi epitaxiale.

În figura 10 se prezintă o analiză izotopică cu o rezoluţie de masă $M/\Delta M = 3500$ [4].

Analiza în profunzime

Fasciculul primar (sputters) pulverizează mostra pe o suprafaţă cuprinsă între 1 μm^2 şi 0,3 mm^2. Analiza unuia sau mai multor elemente se face continuu pe o adîncime care poate merge pînă la zeci de μm.

Figura 11 prezintă o analiză a siliciului amorf, în care s-a implementat P, în care s-au determinat:

$P = 20$ p.p.b. at(10^{15} at/cm³);

$As = 0{,}2$ p.p.m. at (10^{16} at/cm³);

$B = 2$ p.p.b. at (10^{14} at/cm³),

folosind o rezoluţie de $M/\Delta M = 5000$ [4]

Figura 12 indică filtrarea unei benzi de energie care permite discriminarea ionilor atomici de cei moleculari. Analiza As în Si pune în evidenţă importanţa acestei filtrări.

Analiza pas cu pas

Această metodă de analiză este utilizată pentru a pune în evidenţă variaţiile concentraţiei la suprafaţa unui meterial eterogen (granule, interfaţă, difuziune). Utilizarea unei sonde primare cu un diametru de cîţiva microni şi o diafragmă de cîmp care limitează zona analizată permite o rezoluţie pe mostră de ordinul micronului.

Figura 13 indică o mostră sandviş, care cuprinde alternativ straturi de cupru şi de aur, acestea din urmă avînd o lăţime care descreşte de la 4 la 2 μm [4].

Figura 14 prezintă studiul repartizării carbonului în oţel inoxidabil Fe—Ni—Cr. Imaginea ionică secundară permite localizarea zonei de analizat (linia $A - B$) [5].

Aşa cum s-a spus anterior, spectrometrul IMS—3F permite obţinerea unei distribuţii elementare la suprafaţa mostrei.

Astfel, în figura 15 sînt imagini ionice reprezentînd distribuirea $^{27}Al^+$ şi $^{28}Si^+$ într-un aliaj eutectic pe bază de aluminiu. Sensibilitatea imaginii este optimizată prin utilizarea unei optici de transfer. Imaginea

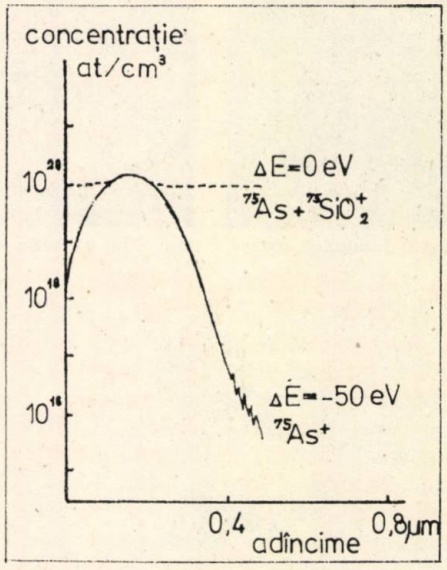


Fig. 12. Analiza în profunzime prin filtrarea benzii de energie.

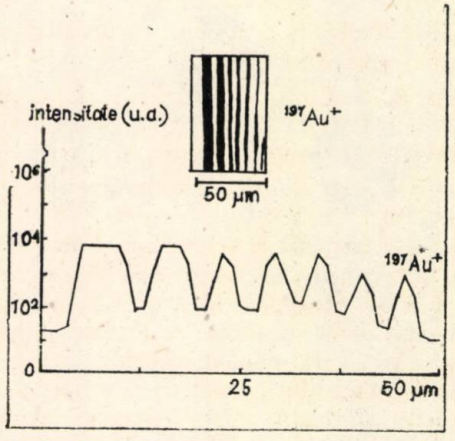


Fig. 13. Analiza pas cu pas a unei mostre tip „sandviş".

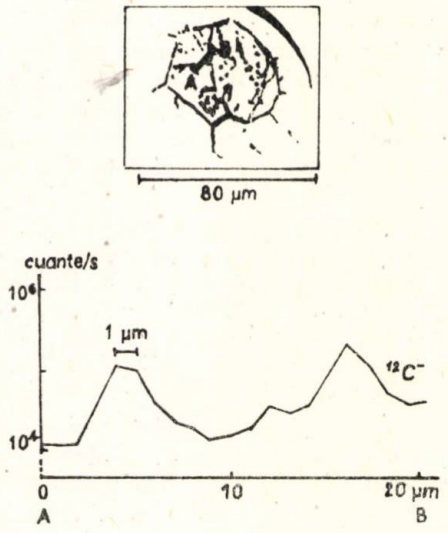


Fig. 14. Analiza carbonului în oțel.

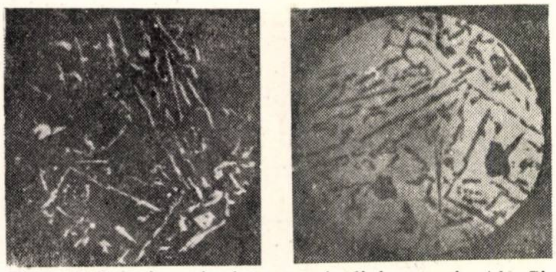


Fig. 15. Imaginea ionică a unui aliaj eutectic Al—Si.

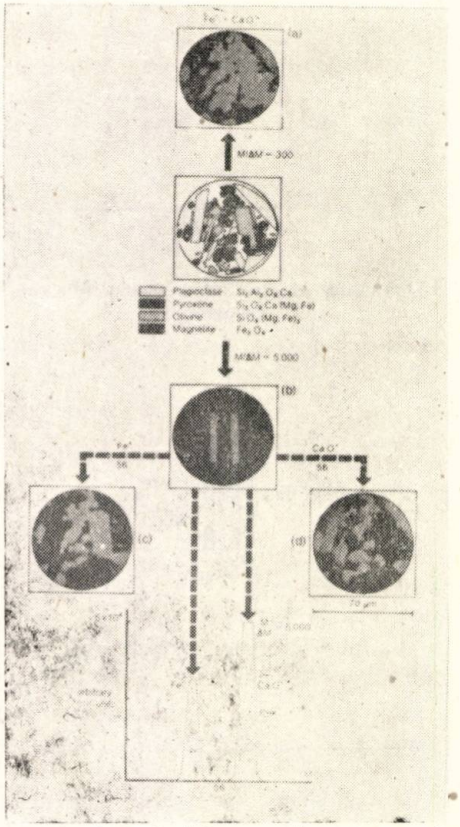


Fig. 16. Imaginea ionică a unei mostre geologice.

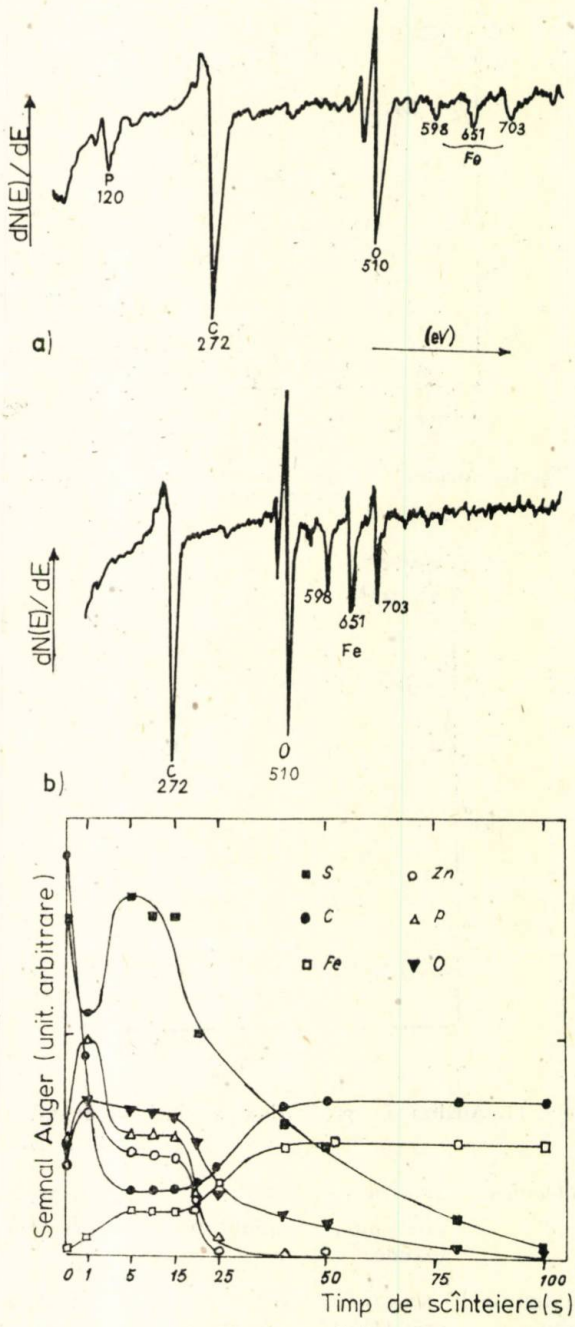


Fig. 17. Spectrul Auger:
a — suprafața de oțel în prezență de tricrezilfosfat (TCP); *b* — suprafața de oțel polizată; *c* — profil de concentrație Auger al filmului la interfață.

furnizează informații indispensabile asupra repartizării elementelor [5].

În figura 16 apar imagini ionice ale unui material geologic. Cu o ușoară rezoluție de masă, imaginea obținută (*a*) corespunde suprapunerii ionilor $^{56}Fe^+$ și $^{56}CaO^+$ [5]. Pentru a separa acești doi ioni, imaginea dubletului este proiectată pe un ecran fluorescent (*b*). Prin închiderea unei fante de ieșire a spectrometrului se obține imaginea separată a celor două elemente (*c*) și (*d*).

Un exemplu de utilizare simultană a tehnicilor AES și SIMS este prezentat în cazul analizei compoziției chimice la interfața filmelor subțiri formate în

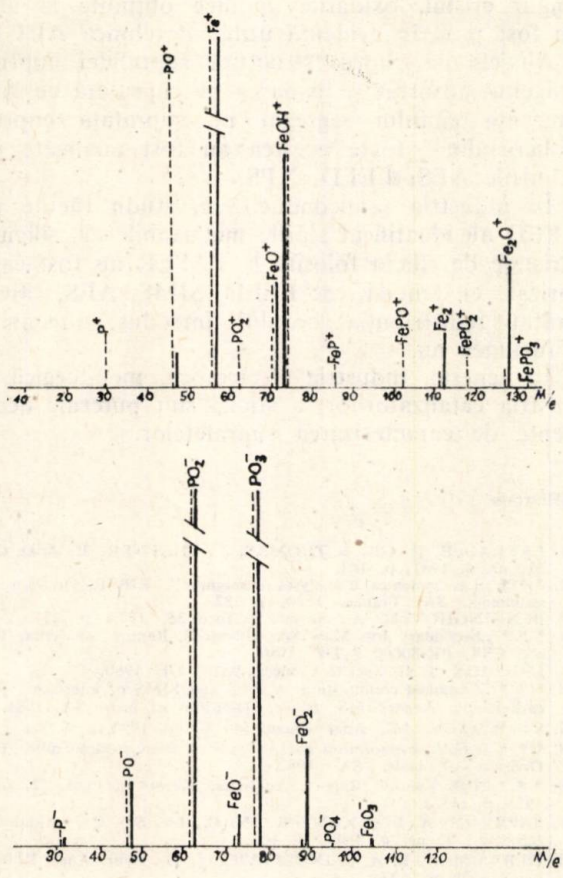


Fig. 18. Spectrul SIMS

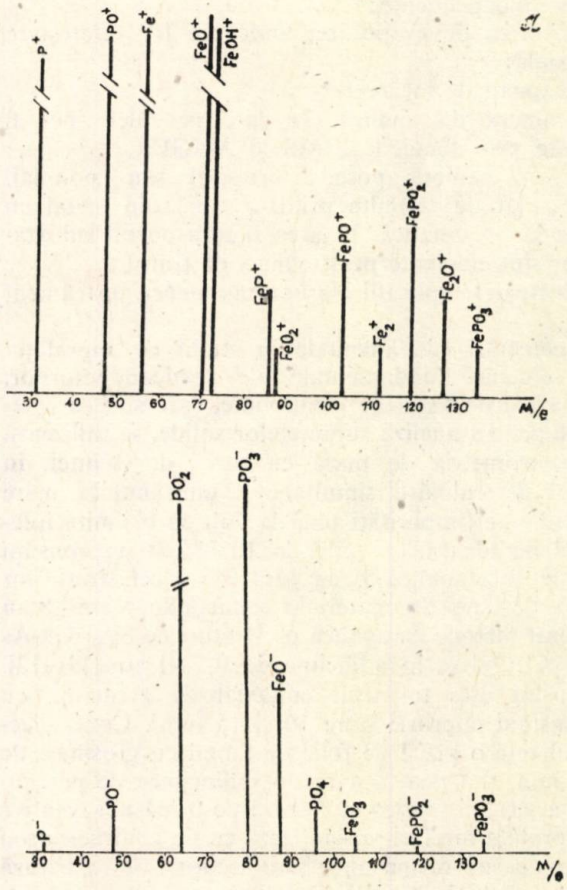


Fig. 19:
a — ionii pozitivi obținuți prin SIMS; *b* — ionii negativi obținuți prin SIMS.

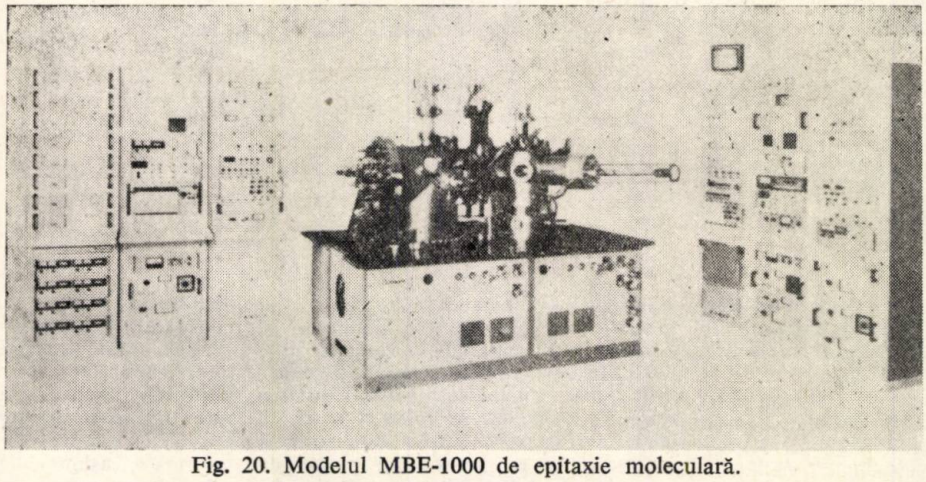


Fig. 20. Modelul MBE-1000 de epitaxie moleculară.

timpul frecării unei suprafețe metalice [6, 7]. În acest studiu s-a simulat un test de frecare pe o plăcuță de oțel. Lubrifiantul folosit a fost *n*-dodecanol cu 1% TCP sau zinc di-*n*-butilditiofosfat (DTP Zn).

După ce s-a format filmul la interfață, proba a fost curățată prin extracție chimică cu *n*-hexan, în scopul de a îndepărta lubrifiantul în exces, și apoi probele au fost introduse într-un model LAS, în camera analitică. Rezultatele sînt prezentate în figurile 17—19.

Cu ajutorul acestor tehnici se poate pune în evidență concentrația aditivului, care în contact cu suprafața formează un film la interfață, care este responsabil de o bună comportare în ceea ce privește proprietățile mecanice și reologice ale metalului.

În fine, un ultim ansamblu în care se aplică analizori ai suprafeței îl constituie sistemul complet de epitaxie prin jeturi moleculare, MBE (Molecular Beam Epitaxy), al cărui producător din lume menținîndu-se chiar leader la nivelul mondial, este firma Riber — Franța. Figura 20 prezintă un asemenea instrument în ansamblu (un ultim model MBE — 1000) [8].

Ansamblul este compus, în principal, din trei camere independente:

— camera de evaporare, unde are loc o creştere epitaxială;

— camera de încărcare;

— camera de analiză, în care peliculele pot fi studiate prin tehnicile SIMS şi AUGER.

Fiecare cameră posedă propriul său pompaj, fiind izolat de celelalte printr-o vană din metal cu comandă pneumatică. Fixarea şi transportul substraturilor sînt efectuate prin tehnica de transfer.

Principalele aplicaţii ale unui asemenea instrument sînt:

— cercetări fundamentale în studii de suprafeţe;

— cercetări fundamentale ale semiconductorilor.

În afară de tehnicile menţionate, care sînt caracteristice pentru analiza suprafeţelor solide, se utilizează şi spectrometria de masă cu sursă de scîntei, în scopul determinării simultane a unui număr mare de elemente (impurităţi pînă la 70), cu o limită inferioară de identificare pînă la 10^{-7} %, şi un consum mic de substanţă, 2,5 mg pentru analiza straturilor epitaxiale fine de materiale semiconductoare. S-au elaborat metode de analiză pe straturi de Si şi Ga-As cu o pătrundere în adîncime de 0,5—1 μm [9—13].

Mostra este un strat epitaxial de germaniu cu dimensiuni cuprinse între 10 şi 15 mm^2. Contraelectrodul este o placă de folie de tantal cu grosimea de 0,05 mm, sau pentru a reduce adîncimea de pătrundere a scînteii mostra se fixează pe o măsuţă rotativă şi suprafaţa mostrei se scînteiază cu un contraelectrod de tantal sub forma unei bare ascuţite. Se realizează astfel o adîncime medie de eroziune de 1 μ.

Prin tehnicile menţionate s-au putut pune în evidenţă, şi, respectiv, explica o serie de procese care au loc la suprafaţă.

Astfel, segregarea impurităţilor la suprafaţa unui singur cristal, oxidările anodice obţinute la aliaje au fost puse în evidenţă utilizînd tehnica AUGER.

Aliajele de cupru, structura suprafeţei cuprului, oxigenul adsorbit şi oxidarea pe suprafaţa cuprului, prezenţa sulfului segregat pe suprafaţa cuprului policristalin — toate acestea au fost analizate prin tehnicile AES, LEED, XPS.

În industria semiconductoare, studii făcute prin LEED au identificat stările metastabile ale siliciului. Cristale de siliciu folosite la LASER au fost caracterizate cu tehnici, ca: LEED, SIMS, AES, care au arătat redistribuţia borului introdus, precum şi difuziunea lui.

În general, industria electronică, metalurgică, industria catalizatorilor, a sticlei sînt puternic dependente de caracterizarea suprafeţelor.

Bibliografie

1. LARRABEE, B. GR. şi THOMAS, J., SHAFNER, J., Anal. Chem. 53, nr. 4, 1981, p. 163.
2. * * * „Les systemes d'analyses combinees", RIBER Division d'instruments. SA, France, 1980, p. 32.
3. BENNINGHOVEN, A., Surface science 35, 1973, p. 427.
4. * * * „Secondary Ion Mass Spectrometer", Report. Analytics, Thomson CSF, BK-80000 7 DE, 1980.
5. LE GOUX, J. J., Société Cameca, 92200 DE, 1980.
6. * * * „Chemical composition by AES and SIMS of interface", Application note Auger-SIMS, Riber, Division of instr. SA, 1981.
7. Van CRAEN, M., Anal. Chem. 54, nr. 10, 1982, p. 1 786.
8. * * * U.H.V., evaporation gas analysis, surfaces studies mbe, Riber, Division of instr. SA, 1982.
9. * * * High vacuum Report, Analytics, Balzers vacuum, 22, nr. 11, 1975, p. 115.
10. SAPRÎKIN, A. I. şi KANTER, IN. O., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R., 9, nr. 4, 1979, p. 100.
11. GERASIMOV, B. A. şi INDELEVICI, I. G., Zhur. Anal. Khim. 33, nr. 7, 1978, p. 1 274.
12. VIDAL, G., GALMARD, P. şi LANUSSE, P., J. Mass. Spectrom. and Ion Physics, 2, 1969, p. 373.
13. BUHL, R., Surface science 47, 1975, p. 344.

Intrat în redacţie: 8.VIII.1983

recenzii

W. LUDECK: Tabellenbuch der Klebtechnik. **Tabele de tehnica lipirii.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, R.D.G., 1982, 264 pag.

Ansamblul de table al cărţii de faţă este menit să înlocuiască materialul cu acelaşi subiect tratat în „Handbuch der Kleb-, Giess- und Laminiertechnik" (Manual de tehnica lipirii, turnării şi laminării). După o scurtă introducere care cuprinde indicaţiile pentru folosirea tabelelor şi o primă parte, care conţine, ordonate alfabetic, noţiuni şi definiţii privind substanţele adezive, prelucrarea lor şi verificarea joncţiunii (lipiturii), urmează partea cea mai cuprinzătoare a lucrării. Aceasta reprezintă o dublă sistematizare alfabetică a substanţelor adezive, astfel făcută încît, pentru o mare diversitate de perechi de materiale (circa 2000) să poată fi găsit adezivul cel mai potrivit. Aşa, de exemplu, partea 2.3 cuprinde substanţele adezive folosite pentru aluminiu lipit cu o serie de alte circa 60 de materiale ordonate alfabetic; partea 2.6 cuprinde combinaţiile cu beton, iar partea 2.9 combinaţiile cadmiului cu diferite alte materiale, ordonate alfabetic. În plus, pentru o parte din cazuri, sînt incluse atît indicaţii privind tratarea suprafeţelor înainte de lipire, cît şi modul de testare. În partea a treia, este realizată o trecere în revistă a unui număr de aproximativ 1 400 substanţe adezive fabricate în R.D.G., U.R.S.S., R.S.C., R.P.P. R.P.B. R.S.R., R.P.U., R.F.G., Elveţia şi Austria, grupate pe clase: răşini epoxidice, diverşi eteri acrilici, adezivi de reacţie multicomponenţi, răşini poliesterice nesaturate, poliuretani, răşini fenolice, cauciucuri organice şi siliconice, PVC, acetat de polivinil, nitroceluloză, diverşi adezivi de topire, anorganici sau pe bază de polimeri termostabili. Pentru fiecare substanţă adezivă, sînt înscrise în tabele o serie de date caracteristice ca viscozitatea, condiţi de aplicare, timpul şi temperatura de întărire, valorile *p*H, timpul minim de presare, rezistenţa la tracţiune şi la exfoliere, stabilitatea termică, aspectul, solvenţii, consumul, precum şi ţara în care se produc. Mai restrînse, fără a fi mai puţin importante, părţile 4 şi 5 cuprind informaţii asupra relaţiei dintre structura materialelor, polaritate, solubilitate şi capacitatea de lipire, respectiv, informaţii asupra degresanţilor şi a solvenţilor pentru materiale plastice. Partea a 6-a, conţinînd o enumerare de standarde (TGL, DIN, ASTM şi CSN) pentru verificarea statică, dinamică şi a îmbătrînirii joncţiunilor (lipiturilor) şi partea a 7-a, conţinînd relaţiile dintre unităţile de măsură uzuale şi cele ale Sistemului Internaţional de Unităţi (SI), precum şi o bibliografie citînd circa 50 de lucrări, încheie lucrarea lui Wolfgang Ludeck.

Cartea prezentată are o clară orientare practică şi se adresează unui cerc foarte larg de cititori, presupunînd, totuşi, din partea acestora cîteva cunoştinţe de bază în tehnica lipirii.

RODICA GRIGOREVICI

IOAN MUNTEAN
GEORGE KALMUȚCHI
RADU POPESCU
NICOLAE MOȘESCU

Determinarea compoziției structurale de grup prin analiza ciclică și spectroscopia în IR a unor uleiuri minerale

C.Z.: 543.422.4 : 665.5

Se prezintă și se discută rezultatele aplicării analizei ciclice și a spectroscopiei în IR la analizarea unor uleiuri minerale și a fracțiunilor separate din acestea prin cromatografia de eluție. Au fost găsite relații care permit o considerabilă simplificare în ceea ce privește determinarea grupelor metil și metilen parafinic.

The paper describes and discusses the results of the IR spectroscopy and ring analysis methods to the analyses of the mineral lubricating oils and their fractions obtained by elution chromatography. Relations are found providing a great simplification concerning the determination of methyl and paraffinic methylene groups.

Излагаются и обсуждаются результаты применения циклического анализа и ИК спектроскопии при анализе с помощью хроматографии элюции некоторых минеральных масел и фракций, полученных из них. Найдены соотношения, позволяющие значительное упрощение определения групп метил и парафиновый метилен.

În lucrare se prezintă rezultatele aplicării „analizei ciclice" și a spectroscopiei în IR la analizarea unor uleiuri minerale și a fracțiunilor separate din acestea prin cromatografia de eluție, ale căror caracteristici fizice au fost arătate într-o lucrare anterioară [1]. Astfel, au fost determinate următoarele grupe structurale: R_T, R_A, R_N, $\%C_R$, $\%C_A$, $\%C_N$ și $\%C_P$, prin analiza ciclică, și grupele CH_3 și CH_2 parafinic, prin spectroscopia în IR. Între grupele menționate au fost găsite relații care permit o considerabilă simplificare a unor metode de determinare.

Partea experimentală

Analiza ciclică. Pentru analizarea uleiurilor totale și a fracțiunilor saturate (*S*), s-a aplicat metoda n-d-M clasică [2]. În legătură cu aceasta, trebuie arătat că pentru fracțiunile *S* ar trebui aplicată relația lui Geelen, Waterman și Westerdijk [3] din care se poate calcula R_N:

$$\gamma_{spec.} = 0{,}3310 + \frac{1{,}419 - 1{,}654\ R_N}{M}$$

Deoarece aplicarea celor două metode de calcul nu a condus la diferențe notabile între rezultate, a fost reținută metoda n-d-M [2]. care comportă un volum mai mic de calcul. Mai trebuie spus că Hastings și colaboratorii [4] au arătat că rezultatele obținute prin metoda n-d-M, în privința numărului de cicluri naftenice, sînt mai mari cu 5% față de realitate. Prin studiul efectuat nu s-a putut confirma această diferență.

În tabelul 1 se prezintă rezultatele aplicării analizei ciclice la analiza uleiurilor totale și a fracțiunilor *S*. Cifrele din paranteză reprezintă valorile R_N calculate cu ajutorul relației Geelen, Waterman și Westerdijk. Pentru analizarea fracțiunilor aromatice s-a ținut seamă că metoda n-d-M nu poate fi utilizată decît între anumite limite ale aromaticității. Pentru concentratele aromatice, ca metodă de analiză ciclică s-a utilizat mai mult metoda propusă de Martin și Sankin [5], iar Hastings și colaboratorii [4] au propus o metodă n-d-M „revizuită" care permite o foarte bună concordanță a valorilor grupei R_A cu cele obținute prin spectrometrie de masă.

Pentru a decide care dintre cele trei metode menționate este mai potrivită, s-au determinat, cu ajutorul lor, valorile R_A pentru fracțiunile *A* și fracțiunile *Mo* și *Di* separate prin cromotografia de eluție, pentru care R_A este egal cu 1, respectiv 2. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Din examinarea datelor din tabelul 2, reiese că cele mai bune rezultate pentru conținutul de cicluri aromatice, R_A, sînt cele care pentru fracțiunile *Mo* sînt obținute prin metoda Sankin și Martin. Rezultate aproape la fel de bune, pentru fracțiunile *Mo*, s-au obținut și prin metoda n-d-M „revizuită", iar cele obținute prin metoda n-d-M clasică sînt cu circa 20% mai mici.

Rezultate comparabile, fără a fi, însă, total corespunzătoare, se obțin prin aplicarea celor trei metode la analiza fracțiunilor *Di*. Avînd în vedere că majori-

Chim. IOAN MUNTEAN, dr. chim. GEORGE KALMUȚCHI și dr. chim. RADU POPESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Dr. fiz. NICOLAE MOȘESCU. Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.

Tabelul 1

ANALIZA CICLICĂ n-d-M [2] A ULEIURILOR TOTALE ŞI A FRACŢIUNILOR SATURATE SEPARATE DIN ACESTEA PRIN CROMATOGRAFIA DE ELUŢIE

Ulei	R_T	R_A	R_N	C_R, %	C_A, %	C_N, %	C_P, %
1001	1,89	0,34	1,55	37,3	7,9	29,4	62,7
1001-S	1,77		1,77 (1,73)	34,7		34,7	65,3
1002	2,43	0,49	1,94	39,8	9,9	29,9	60,2
1002-S	2,13		2,13 (2,11)	34,9		34,9	65,1
1003	2,42	0,48	1,94	39,5	9,3	30,2	60,5
1003-S	2,13		2,13 (2,13)	34,5		34,5	65,5
1004	2,81	0,56	2,25	39,3	8,6	30,7	60,7
1004-S	2,38		2,38 (2,41)	34,0		34,0	66,0
1005	2,72	0,61	2,11	38,3	8,3	30,0	61,7
1005-S	2,45		2,45 (2,41)	34,9		34,9	65,1
1101	2,11	0,50	1,61	53,1	15,5	37,6	46,9
1101-S	1,89		1,89 (1,85)	47,9		47,9	52,1
1102	2,78	0,46	2,32	45,3	9,6	35,7	54,7
1102-S	2,94		2,94 (3,07)	46,8		46,8	53,2
1103	2,82	0,44	2,38	42,8	8,5	34,3	57,2
1103-S	2,98		2,98 (3,21)	44,5		44,5	55,5
1201	2,41	0,90	1,51	55,3	25,1	30,2	44,7
1201-S	2,56		2,56 (2,79)	52,9		52,9	47,1
1202	3,01	1,07	1,94	56,8	25,1	31,7	43,2
1202-S	2,79		2,79 (2,83)	50,1		50,1	49,9
1203	3,17	1,08	2,09	55,6	23,7	31,9	44,4
1203-S	2,93		2,93 (2,93)	50,0		50,0	50,0
1204	3,28	1,13	2,15	54,2	23,5	30,7	45,8
1204-S	3,06		3,06 (3,08)	48,1		48,1	51,9

Tabelul 2

CONŢINUTUL DE CICLURI AROMATICE, R_A, AL FRACŢIUNILOR DE AROMATICE TOTALE, MONOCICLICE ŞI DICICLICE, (A, Mo, D_1), SEPARATE PRIN CROMATOGRAFIA DE ELUŢIE. SE COMPARĂ REZULTATELE OBŢINUTE PRIN METODA n-d-M [2], MARTIN ŞI SANKIN [5] ŞI n-d-M REVIZUITĂ [4]

Ulei	n-d-M			Martin şi Sankin			n-d-M revizuit		
	A	Mo	Di	A	Mo	Di	A	Mo	D
1001	1,29	0,81	1,71	1,40	1,00	1,76	1,53	1,07	1,92
1002	1,54	0,74	1,44	1,51	1,00	1,69	1,76	1,00	1,66
1003	1,35	0,78	1,79	1,55	1,08	1,80	1,52	1,05	2,00
1004	1,53	0,77	1,49	1,63	0,93	1,50	1,75	1,00	1,71
1005	1,51	0,72	1,71	1,63	1,00	1,76	1,73	0,95	1,92
1101	1,90	0,85	2,27	1,87	1,02	2,06	2,10	1,11	2,45
1102	1,31	0,80	1,94	1,35	0,98	1,87	1,54	1,08	2,14
1103	1,08	0,80	1,87	1,41	1,04	1,93	1,32	1,06	2,07
1201	1,94	0,83	2,08	1,84	1,01	1,88	2,13	1,09	2,27
1202	2,03	0,82	2,07	1,85	1,06	2,13	2,22	1,08	2,26
1203	2,12	0,79	2,19	2,28	1,05	2,05	2,31	1,05	2,37
1204	2,42	0,86	2,08	2,99	1,12	2,07	2,59	1,12	2,27

tatea aromatelor dintr-un ulei mineral sînt formate din aromate mono-şi diciclice, rezultă, din examinarea tabelului 2, că cea mai potrivită metodă pentru analiza aromatelor totale este metoda Martin şi Sankin.

Analiza prin spectroscopia în IR. Cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie în IR s-a determinat conţinutul procentual de grupe metil [6] şi de grupe metilen-parafinice [7]. Rezultatele sînt prezentate în tabelele 3 şi 4. După cum era de aşteptat, conţinutul de grupe metilen nu a putut fi determinat în fracţiunile *Di* şi *Tr* din cauza aromaticităţii prea mari, ceea ce duce la o deformare prea avansată a benzii datorită vibraţiei grupei CH_2-parafinic de la 720 cm^{-1}.

Discuţii

Rezultatele cuprinse în tabelele 3 şi 4 confirmă valabilitatea metodelor de determinare a grupelor metil [6] şi metilen-parafinice [7] prin spectroscopia în IR, atît în fracţiunile saturate, cît şi în cele aromatice. Într-adevăr, suma $C_P - C_{CH_3} + C_{CH_2P}$ trebuie să fie egală cu suma $C_{CHP} + C_{CQP}$. Ceea ce se ştie, după două exemple din literatură [8], este că, pentru un ulei mineral obişnuit, această sumă este de circa 2, iar pentru un ulei foarte aromatic, este de circa 1,5. Pentru uleiurile totale şi fracţiunile *S* studiate, suma $C_{CHP} + C_{CQP}$ este prezentată în tabelul 5, fiind în foarte bună concordanţă cu datele din literatură, valoarea medie fiind 1,7.

Valorile sumei $C_{CHP} + C_{CQP}$ pentru fracţiunile *A* şi *Mo* sînt prezentate în tabelul 6, fluctuaţiile mai mari (în unele cazuri chiar valori negative) datorîndu-se, în primul rînd, dificultăţilor de determinare a grupei CH_2P în fracţiunile prea aromatice. Valorile

Tabelul 3

CONȚINUTUL PROCENTUAL DE GRUPE METIL AL UNOR ULEIURI MINERALE DE NATURĂ PARAFINOASĂ, NAFTENICĂ ȘI NEPARAFINOASĂ, PRECUM ȘI AL FRACȚIUNILOR SEPARATE DIN ACESTEA PRIN CROMATOGRAFIE DE ELUȚIE. DETERMINĂRILE S-AU FĂCUT PRIN SPECTROSCOPIA ÎN IR

Ulei	Ca atare	Fracțiuni cromatografice				
		S	*A*	*Mo*	*Di*	*Tr*
1001	18,2	17,2	17,2	16,8	17,2	16,9
1002	18,6	17,4	16,6	16,9	17,1	—
1003	17,8	18,4	16,5	16,9	17,0	—
1004	18,0	17,8	18,7	16,6	16,5	16,4
1005	17,3	17,9	16,3	16,7	16,2	16,6
1101	17,3	18,3	13,8	15,9	15,2	14,7
1102	17,5	16,8	16,2	15,9	16,2	16,1
1103	16,2	16,0	15,9	14,5	15,9	17,9
1201	17,0	18,6	14,8	15,5	15,7	15,3
1202	17,6	18,7	15,8	17,2	16,0	15,7
1203	18,0	19,8	15,8	17,2	16,2	14,6
1204	17,9	18,9	16,4	17,1	16,3	15,0

Tabelul 4

CONȚINUTUL PROCENTUAL DE GRUPE METILEN-PARAFINICE AL UNOR ULEIURI MINERALE DE NATURĂ PARAFINOASĂ, NAFTENICĂ ȘI NEPARAFINOASĂ, PRECUM ȘI AL UNOR FRACȚIUNI SEPARATE DIN ACESTEA PRIN CROMATOGRAFIA DE ELUȚIE. DETERMINĂRILE S-AU FĂCUT PRIN SPECTROSCOPIA ÎN IR

Ulei	Ca atare	Fracțiuni cromatografice		
		A	*S*	*Mo*
1001	40,5	42,3	26,6	29,1
1002	38,5	42,5	28,0	33,0
1003	38,7	41,7	30,0	31,2
1004	38,9	42,5	29,8	30,8
1005	38,9	42,4	—	30,5
1101	26,9	26,1	—	23,6
1102	32,0	34,1	25,0	27,9
1103	34,6	36,9	26,8	30,0
1201	23,7	26,1	—	28,2
1202	23,7	25,0	28,3	23,8
1203	23,7	25,9	28,3	25,7
1204	28,3	26,5	27,9	26,5

Tabelul 5

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN UTILIZAREA UNOR RELAȚII SIMPLE LA DETERMINAREA NUMĂRULUI DE GRUPE CH_3, CH PARAFINIC ȘI CARBON TOTAL DIN ULEIURILE TOTALE ȘI FRACȚIUNILE SATURATE

Ulei	C_P^*	C_{CH_3}		C_{CH_2P}		$C_{CHP}+C_{CQP}$	C_T	
		calc.**	det.	calc.***	det.		calc.****	calc.******
1001	15,9	4,2	4,3	10,0	10,2	1,5	25,5	25,5
1002	17,8	4,9	5,1	11,2	11,2	1,7	29,5	29,6
1003	17,8	4,9	4,9	11,2	11,3	1,6	29,6	29,6
1004	20,5	5,6	5,6	13,2	12,9	2,0	33,8	33,8
1005	20,8	5,6	5,4	13,1	12,9	2,3	33,8	33,8
1101	9,2	3,2	3,1	4,3	5,2	0,8	19,6	19,7
1102	15,9	4,8	4,7	9,4	9,1	2,0	29,0	29,1
1103	17,8	5,2	4,6	10,9	10,6	2,0	31,2	31,2
1201	9,6	5,5	5,3	4,4	4,9	1,2	21,1	21,4
1202	10,9	4,1	4,0	5,1	5,8	1,0	24,9	25,3
1203	12,0	4,3	4,4	6,0	6,2	1,5	26,5	26,9
1204	13,0	4,6	4,6	6,7	6,5	1,9	28,1	28,4
1001-*S*	16,8	4,3	4,1	10,8	10,8	1,7	25,9	25,8
1002-*S*	19,5	5,0	4,8	12,8	12,6	1,9	30,0	30,0
1003-*S*	19,0	5,0	5,1	12,3	12,5	2,1	30,2	30,0
1004-*S*	22,1	5,6	5,5	14,8	14,1	2,4	33,6	33,5
1005-*S*	21,8	5,6	5,5	14,5	14,1	2,1	33,6	33,5
1101-*S*	10,4	3,3	3,3	5,4	5,1	2,0	19,7	19,7
1102-*S*	15,6	4,9	4,5	9,0	9,9	1,8	29,3	29,3
1103-*S*	17,3	5,2	4,6	10,4	11,4	0,7	31,2	31,2
1201-*S*	10,9	3,8	3,9	5,4	6,0	1,1	23,1	23,1
1202-*S*	13,1	4,3	4,5	7,1	6,5	2,0	26,1	26,2
1203-*S*	13,7	4,6	5,0	7,4	7,0	2,1	27,3	27,4
1204-*S*	15,2	4,9	5,1	8,6	7,7	2,6	29,4	29,4

Media: 1,7

* — calculat cu ecuația (7); ** — calculat cu ecuația (2); *** — calculat cu ecuația (4); **** — calculat cu ecuația (12) pentru uleiul total și ecuația (10) pentru fracțiunile *S*; ***** — calculat cu ecuația (9) pentru uleiuri totale și fracțiunile aromatice și cu ecuația (8) pentru fracțiunile *S*.

medii, utilizate mai departe în calcule, sînt 1,3, pentru fracțiunile *Mo* și 1,0, pentru fracțiunile *A*.

Principala concluzie ce rezultă din cele redate este că, într-o schemă de analiză combinată a uleiurilor minerale, se poate aplica următoarea relație:

$$C_P = C_{CH_3} + C_{CH_2P} + K \qquad (1)$$

unde constanta K reprezintă suma $C_{CHP}+C_{CQP}$ și are valorile de 1,7 — pentru uleiurile totale și fracțiunile *S*, 1,3 — pentru fracțiunile *Mo* și 1,0, pentru fracțiunile *A*.

Importanța relației (1) rezultă din faptul că între masa moleculară a unui ulei sau a fracțiunilor acestuia *S*, *A*, *Mo*, *Di*, *Tr*, pe de o parte, și numărul de grupe metil, pe de altă parte, există o dependență liniară. care, practic, se exprimă prin următoarele două relații:

Tabelul 6

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN UTILIZAREA UNOR RELAȚII SIMPLE LA DETERMINAREA NUMĂRULUI DE GRUPE CH_3, CH, PARAFINIC ȘI CARBON TOTAL DIN FRACȚIUNILE DE AROMATICE TOTALE ȘI MONOCICLICE

Ulei	C_P^*	CH_3		C_{CH_2P}		$C_{CGP}+C_{CQP}$	C_T	
		calc.**	det.	calc.***	det.		calc.****	calc.*****
1001-*A*	10,9	3,8	3,9	6,1	6,5	0,6	25,4	25,4
1002-*A*	12,8	4,4	4,4	7,4	8,0	0,4	29,6	29,5
1003-*A*	13,4	4,3	4,3	8,1	8,5	0,6	29,2	29,1
1004-*A*	16,9	5,1	5,7	10,8	9,8	2,0	34,2	34,0
1005-*A*	17,4	5,1	—	11,3	—	—	34,2	34,0
1101-*A*	3,8	2,9	2,4	—	—	—	19,3	19,5
1102-*A*	11,8	4,2	4,1	6,6	6,8	0,8	28,3	28,2
1103-*A*	14,8	4,6	4,4	9,2	8,0	2,2	31,1	30,9
1201-*A*	5,5	3,0	2,7	1,5	—	—	20,2	20,2
1202-*A*	6,4	3,3	3,2	2,1	6,1	−3,0	22,5	22,7
1203-*A*	9,2	3,7	3,5	4,5	6,8	−1,3	24,8	25,1
1204-*A*	12,1	4,0	3,9	7,1	7,2	1,0	26,6	26,2
1001-*Mo*	12,7	3,9	3,9	7,5	7,3	1,5	25,9	25,6
1002-*Mo*	15,7	4,5	4,6	9,9	9,6	1,6	30,0	29,6
1003-*Mo*	15,4	4,3	4,4	9,8	8,7	2,4	29,1	28,8
1004-*Mo*	17,8	5,0	5,0	12,5	9,9	2,9	33,3	32,8
1005-*Mo*	16,5	5,0	5,0	11,2	9,8	1,7	33,5	33,1
1101-*Mo*	7,1	3,0	2,9	2,8	4,6	−0,5	20,2	20,2
1102-*Mo*	14,0	4,3	4,1	8,4	7,8	1,9	28,9	28,7
1103-*Mo*	16,9	4,8	4,2	10,8	9,4	2,7	32,5	32,2
1201-*Mo*	8,8	3,3	3,0	4,2	6,0	−0,5	22,0	21,9
1202-*Mo*	10,0	3,6	3,8	5,1	5,6	0,8	24,4	24,3
1203-*Mo*	10,3	3,9	4,0	5,1	6,5	−0,1	26,1	25,9
1204-*Mo*	72,1	4,2	4,3	7,4	7,1	1,5	27,8	27,6

* calculat cu ecuația (7); ** — calculat cu ecuația (3); *** — calculat cu ecuația (6) pentru fracțiunile *A* și cu ecuația (5) pentru fracțiunile *Mo*; **** calculat cu ecuația (11); ***** — calculat cu ecuația (9).

— pentru ulei total și fracțiunea *S*;

$$C_{CH_3} = 0{,}012 \text{ M} \tag{2}$$

— pentru fracțiunile *A* și *Mo*.

$$C_{CH_3} = 0{,}011 \text{ M} \tag{3}$$

Această dependență este ilustrată prin rezultatele cuprinse în tabelele 5 și 6, unde se constată o concordanță excelentă între valorile C_{CH_3} determinate prin spectroscopia în IR și cele calculate.

Din relațiile (1), (2) și (3), dînd valori coeficientului *K*, rezultă:

$$C_{CH_2P} = C_P - (C_{CH_3\ calculat} + 1{,}7), \tag{4}$$

pentru uleiul total și fracțiunea *S*;

$$C_{CH_2P} = C_P - (C_{CH_3\ calculat} + 1{,}3), \tag{5}$$

pentru fracțiunea *Mo*;

$$C_{CH_2P} = C_P - (C_{CH_3\ calculat} + 1{,}0), \tag{6}$$

pentru fracțiunea *A* și în felul acesta se elimină necesitatea utilizării spectroscopiei în IR la determinarea grupelor CH_3 și CH_2P.

C_P se determină conform relației:

$$C_P = \frac{\%C_P\ C_T}{100} \tag{7}$$

în care $\%C_P$ se determină prin analiza ciclică, iar C_T, conform cu relațiile:

$$C_T = \frac{M + 2R_N - 2}{14} \tag{8}$$

pentru fracțiunile *S*, sau:

$$C_T = \frac{M + 2R_N + 6R_A}{14} \tag{9}$$

pentru uleiuri și fracțiunile aromatice

Mult mai rapid, C_T se poate determina cu ajutorul următoarelor relații:

$$C_T = \frac{M}{13{,}9}, \tag{10}$$

pentru fracțiunile *S*;

$$C_T = \frac{M}{13{,}5}, \tag{11}$$

pentru fracțiunile *A*, *Mo*, *Di*, *Tr*;

$$C_T = \frac{M}{13{,}8}, \tag{12}$$

pentru uleiurile totale.

Rezultatele generale în care sînt implicate relațiile prezentate sînt cuprinse în tabelele 5 și 6.

Concluzii

1. Pentru analizarea uleiurilor minerale prin analize ciclice se recomandă:

— utilizarea metodei n-d-M [2], în cazul uleiurilor totale și al fracțiunilor *S*;

— utilizarea metodei Martin și Sankin [5], în cazul fracțiunilor *A* și *Mo*.

2. Importante simplificări analitice se obțin la determinarea unor grupe structurale prin utilizarea

relaţiilor (2)—(7) şi (10)—(12), eliminîndu-se astfel determinarea prin spectroscopia în IR a grupelor metil şi metilen-parafinice.

Simbolurile utilizate

R_A, R_N, R_T — număr de cicluri aromatice şi naftenice, unde $R_T = R_A + R_N$:
$\%C_A$, $\%C_N$, $\%C_P$, $\%C_R$ — procente atomi de carbon în cele trei forme: aromatice, naftenice şi parafinice şi unde $\%C_R = \%C_A + \%C_N$;
Simboluri sînt utilizate curent în analiza ciclică *n-d-M*.
C_T — număr total de atomi de carbon pe moleculă;
C_P — număr de atomi de carbon parafinic;
C_{CH_3} — număr de atomi de carbon în grupe CH_3;
C_{CH_2P} — număr de atomi de carbon în grupe CH_2 parafinice;
C_{CHP} — număr de atomi de carbon în grupe CH parafinice;
C_{CQP} — număr de atomi de carbon în grupe C parafinice;
$\%C_{CH_3}$ — % grupe CH_3 pe moleculă;
$\%C_{CH_2P}$ — % grupe CH_2 parafinice pe moleculă;
M — masa moleculară medie.

Bibliografie

1. MUNTEAN, I., POPESCU, R., KALMUŢCHI, G., MOŞESCU, N. şi POPESCU, O. 34, nr. 12, 1983
2. van NESS, K. şi van WESTEN, H., Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsev. Publ. Co. Amsterdam, 1951.
3. WATERMAN, H. J., Correlation between Physical Constants and Chemical Structure, Elsev. Publ. Co. Amsterdam, 1958, p. 13.
4. HASTINGS, S. H., JOHNSON, B. H., LUMPKIN, E. E. şi WILLIAMS. R, B., Symposium on Composition of Petroleum Oils, ASTM Special Technical Publication No. 224, New Orleans, 1957, p. 250.
5. MARTIN, C. C. şi SANKIN, A., Anal. Chem. 25, nr. 2, 1953, p. 206.
6. MUNTEAN, I. şi POPESCU, R., Rev. Chim., 32, nr. 2, 1981, p. 164.
7. MUNTEAN, I. şi POPESCU, R., Rev. Chim., 32, nr. 1, 1981, p. 61.
8. OELERT, H. H. şi HEMMER, E. A., Erdöl und Kohle-Erdgas-Petroch. 25, 1972, p. 437.

Intrat în redacţie: 9.VII.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Volume A 6. General Properties. Criticality. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. U. Uraniu. Volum suplimentar A 6. Proprietăţi generale. Criticalitate.** Springer Verlag, Berlin, 1983, 251 p.

Prezentarea uraniului în cadrul tratatului Gmelin de chimie anorganică, prevăzută a se completa în 27 volume, organizate în cinci serii (A—E), continuă cu prezentul volum, consacrat unor proprietăţi importante ale elementului. Întocmit de un grup de specialişti de la centre de cercetări şi universităţi din Statele Unite, Anglia, R. F. Germania şi Belgia, scris în întregime în limba engleză, volumul sintetizează literatura publicată pînă la mijlocul anului 1981, constituind, astfel, o sursă documentară la zi.

Primul capitol tratează proprietăţile generale ale atomului şi ionilor de uraniu. Se discută structura electronică a acestora, în care electronii 5f şi 6d joacă un rol important, fiind posibilă şi participarea electronilor 6s, 6p şi 7s în unele combinaţii chimice. Aceasta determină o serie de particularităţi chimice (cum ar fi stabilitatea neobişnuită a cationului uranil UO_2^{2+}) şi variaţia valenţei uraniului. Se mai discută numerele de oxidare şi razele atomice ale atomului şi ionilor, geometriile de coordinare, potenţiale de oxido-reducere, configuraţii electronice excitate, potenţiale de ionizare, parametri de cuplare spin-orbită şi parametri de repulsie electronică, susceptibilitate magnetică, proprietăţi termodinamice generale. Seturile de valori prezentate pentru diferitele proprietăţi se bazează pe datele cele mai recente.

Capitolul 2 prezintă ionul uranil UO_2^{2+} şi proprietăţile sale. Gruparea UO_2^{2+} are o structură liniară. cu legături uraniu-oxigen deosebit de puternice, a căror explicare teoretică a preocupat mult pe cercetători. Un tabel foarte cuprinzător sintetizează datele existente în literatură despre structura compuşilor de uranil, bazate pe determinări prin difracţie de raze X, surprinzător de numeroase. Sînt apoi prezentate şi comentate proprietăţile termodinamice. iar structura electronică a ionului uranil este tratată pe larg. Datele spectroscopice sînt discutate în detaliu, ilustrate grafic şi tabelate: spectre de absorbţie, luminiscenţă, studii magnetooptice, spectre fotoelectronice, susceptibilităţi magnetice, spectre de vibraţie, constante de forţă.

Capitolul 3 tratează fotochimia uraniului. Aceasta a constituit obiect de cercetare încă de la începutul secolului trecut, cînd a fost observată fotosensibilitatea oxalatului de uranil (aplicată mai tîrziu în actinometrie) şi fluorescenţa altor săruri ale acestui cation, aplicată tehnologic la fabricarea unor sticle colorate. Descoperirea radioactivităţii de către Becquerel în 1896 îşi are, de asemenea, originea în studiul spectroscopic al sărurilor de uranil. Mai recent, studiile de fotochimie sînt legate de aplicarea compuşilor de uranil în laseri şi în metode fotofizice de separare a izotopilor de uraniu, în vederea îmbogăţirii. Proprietăţile fotofizice ale compuşilor de uranil (absorbţia luminii, viaţa medie a stărilor excitate, luminiscenţa şi stingerea acesteia, fenomenele de transfer de energie) sînt discutate în detaliu. Sînt apoi tratate proprietăţile fotochimice: oxidarea fotochimică cu săruri de uranil a diferite substanţe organice şi anorganice, fotodescompunerea complecşilor de uranil, sistemul fotoredox U(VI)—U(IV), aplicaţiile reacţiilor fotochimice în actinometrul cu oxalat de uranil, metode de analiză, fotopolimerizare, aplicaţii fotochimice în tehnologia nucleară şi separarea izotopilor, conversia energiei solare cu ajutorul compuşilor de uranil.

Capitolul 4 este consacrat efectelor radiaţiilor ionizante asupra compuşilor de uraniu. Fiind radioactiv, uraniul exercită în compuşii săi un efect de autoiradiere, care are drept rezultat descompunerea substanţelor care îl conţin. Se discută aceste efecte în soluţii apoase şi organice, în soluţii solide şi aliaje, sau în fază gazoasă (hexafluorura de uraniu).

În capitolul 5 sînt descrise reacţiile de recul ale uraniului în diferiţi compuşi, aşa-numita „chimie fierbinte" a uraniului, în condiţii de laborator, ca şi în procese geochimice.

Capitolul 6 este, de fapt, un tabel foarte cuprinzător, care conţine o selecţie de date termodinamice pentru uraniu şi compuşii săi. Compilaţia de date prezentată se bazează mai ales pe informaţiile furnizate de Agenţia Internaţională pentru Energia Atomică.

Ultimul capitol, al 7-lea, tratează condiţiile de criticalitate. Conţinînd izotopi fisionabili ^{233}U şi ^{235}U, uraniul natural sau prelucrat sub formă de diverşi compuşi, ridică probleme deosebite, mai ales dacă este supus şi unei îmbogăţiri în vreunul din aceşti izotopi. Sînt necesare măsuri pentru evitarea realizării condiţiilor critice, care pot conduce la realizarea spontană a unei reacţii în lanţ. Există date care sugerează că o astfel de reacţie în lanţ a fost declanşată în condiţii naturale într-un depozit mineral din Republica Gabon (mina Oklo) în urmă cu aproape două milioane de ani. Prima reacţie nucleară în lanţ, realizată de om, a fost declanşată — în condiţii controlate de reactor nuclear — la 2 decembrie 1942 de către colectivul condus de E. Fermi, urmată cîţiva ani mai tîrziu de explozia primei bombe atomice (reacţie în lanţ necontrolată). În capitol, se dau masele critice pentru uraniu metalic şi numeroşi compuşi ai săi, în formă pură şi în soluţie, cu sau fără reflectare de neutroni, în forme geometrice diferite (sfere, cilindri, bare, etc.) şi ca funcţie de densitate. Aceste date sînt necesare atît pentru evitarea unor fenomene critice nedorite, cît şi pentru proiectarea reactoarelor nucleare şi a bombelor nucleare. Se mai prezintă date despre dimensiunile critice limită ale barelor de combustibil nuclear, despre îmbogăţirea limită critică a metalului şi oxizilor de uraniu, despre condiţiile critice în soluţii apoase. În continuare, sînt comentate principiile controlului asupra condiţiilor critice, posibilităţile de risc, rolul moderatorilor şi alţi factori. Volumul recenzat conţine date şi informaţii bogate şi utile pentru cercetătorii şi practicienii din domeniul tehnologiei nucleare şi nu poate lipsi din biblioteca niciunui laborator angajat în asemenea probleme.

I. HAIDUC

VASILE CRIȘAN
IULIU POP
NATALIA DIHOIU

Analiza structurală a compușilor intermetalici $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$

C.Z.; 546.662; 546.74; 546.621

Compușii intermetalici $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$ ($x=2,4,6,8,10,12,14.16$), preparați prin topire în arc în atmosferă de argon, sînt izostructurali cu Th_2Ni_{17}, prezentînd o simetrie $P6_3/mmc$. Investigarea lor prin difracție de raze X a permis realizarea unui model structural pentru fiecare compus, în parte. Determinarea parametrilor structurali s-a realizat prin modelare pe calculator. Parametrii structurali obținuți, extrapolați pentru capul de serie, au valori în concordanță cu cele determinate de alți autori.

The intermetallic compounds $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$ ($x=2,4,6,8,10,12,14,16$), prepared by melting in arch in an argon atmosphere, are izostructural wiht Th_2Ni_{17}, having a symetry $P6_3/mmc$. By investigating them, by X-ray diffraction, a structural model was elaborated for each compound. The determination of the structural parameters was performed by modelling it on a computer. The structural parameters obtained extrapolated for the first product of the series, show values in good agreement with those determined by other authors.

Интерметаллические соединения $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$ ($x=2,4,6,8,10,12,14,16$) приготовленные дуговой плавкой в атмосфере аргона являются изоструктуральными с Th_2Ni_{17}, имея симметрию $P6_3/ммс$. Их исследование дифракцией ренгеновскими лучами позволяло создание структуральной модели для каждого соединения. Определение структуральных параметров осуществлялось моделированием на ВЧМ. Значения структуральных параметров, экстраполированных для начала серии соответсвуют с значениями, определенными авторами,

Aluminiul și nichelul formează cu elementele pămînturilor rare compușii intermetalici de tipul RAl, RAl_2, RAl_3, R_3Al_2, RNi_2, RNi_5, R_2Ni_{17}, R_3Ni_3 [1, 2]. În această lucrare s-au investigat proprietățile structurale ale compușilor intermetalici pe bază de gadoliniu, $Gd_2Ni_xAl_{17-x}$, care cuprinde și compușii intermetalici binari Gd_2Al_{17} și Gd_2Ni_{17}.

Acești compuși intermetalici au fost investigați din punct de vedere magnetic de diferiți autori [3—7], relevîndu-se o modificare a proprietăților magnetice în funcție de numărul de atomi de nichel pe formulă și de poziția lor în celula elementară.

Compușii intermetalici $Gd_2Ni_{17-x}Al_x$ s-au obținut din Gd_2Ni_{17}, izomorf cu Th_2Ni_{17}, prin substituirea atomilor de nichel cu atomii de aluminiu, în diferite proporții. Compusul intermetalic Th_2Ni_{17} are o structură hexagonal compactă cu grupul punctual $P6_3/mmc$, celula elementară conținînd două formule, deci un număr de 38 de atomi. Localizarea atomilor în această structură [8] s-a realizat, așa cum rezultă din tabelul 1, în pozițiile (2b, 2d), toriul și (4*f*, 6*g*, 12*j*, 12*k*) nichelul. Pozițiile corespunzătoare acestor simboluri sînt prezentate în tabelul 2 [9], unde *x*, *y*, și *z* reprezintă parametrii care vor fi determinați în urma investigațiilor structurale cu raze X (în unități *a* și *c*).

1. Tehnica experimentală și de calcul

Pentru prepararea compușilor intermetalici s-a utilizat gadoliniu, de puritate 99,9%, de proveniență Flucka, nichel, de puritate 99,6%, de aceeași proveniență, și aluminiu, de puritate 99,99%. Prepararea probelor s-a efectuat într-un cuptor, cu topirea în arc, în atmosferă de argon, a cantităților stiechiometrice de elemente componente [1].

Datorită acestui mod de preparare, nu este posibilă folosirea metodelor de sinteză Fourier pentru determinarea poziției atomilor în celula elementară și, în consecință, metoda Debye-Scherrer, utilizată pentru determinarea parametrilor reticulari, s-a folosit și pentru stabilirea modelelor de structură cristalină.

În acest scop s-a utilizat un generator de raze X TUR-M-62, cu o radiație monocromatizată a unui tub cu anod de cupru, figura de difracție fiind înregistrată pe film în camere Debye-Scherrer cu diametrul

Ing. VASILE CRIȘAN, ing. IULIU POP și ing. NATALIA DIHOIU, Universitatea Babeș-Bolyai—Cluj-Napoca. Facultatea de Fizică.

Tabelul 1

REPARTIZAREA ATOMILOR ÎN MODELELE DE STRUCTURĂ

Compus intermetalic	Parametrii reticulari		Nr. de atomi din celulă			Repartizarea atomilor în pozițiile echivalente		
	a, Å	c, Å	Gd(Th)	Ni	Al	Gd(Th)	Ni	Al
Th_2Ni_{17}	8,37	8,14	4	34	—	2*b*, 2*d*	4*f*, 6*g*, 12*j*, 12*k*	—
Gd_2Ni_{17}	8,185	8,474	4	34	—	2*b*, 2*d*	4*f*, 6*g*, 12*j*, 12*k*	—
$Gd_2Ni_{16}Al$	8,226	8,475	4	32	2	2*b*, 2*d*	4*f*, 4*e*, 12*j*, 12*k*	2*a*
$Gd_2Ni_{15}Al_2$	8,247	8,477	4	30	4	2*b*, 2*d*	6*g*, 12*j*, 12*k*	2*a*, 2*a*
$Gd_2Ni_{14}Al_3$	8,269	8,478	4	28	6	2*b*, 2*d*	4*f*, 12*j*, 12*k*	6*g*
$Gd_2Ni_{12}Al_5$	8,338	8,502	4	24	10	2*b*, 2*d*	12*j*, 12*k*	4*f*, 6*g*
$Gd_2Ni_{10}Al_7$	8,466	8,551	4	20	14	2*b*, 2*d*	4*f*, 4*e*, 12*k*	2*a*, 12*j*
$Gd_2Ni_8Al_{19}$	8,541	8,654	4	16	18	2*b*, 2*d*	4*f*, 12*k*	2*a*, 4*e*, 12*j*
$Gd_2Ni_6Al_{11}$	8,590	8,832	4	12	22	2*b*, 2*d*	12*k*	2*a*, 4*e*, 12*j*, 4*f*
$Gd_2Ni_4Al_{13}$	8,703	9,055	4	8	26	2*b*, 2*d*	4*f*, 4*e*	2*a*, 12*j*, 12*k*
$Gd_2Ni_2Al_{15}$	8,779	9,356	4	4	30	2*b*, 2*d*	4*f*	6*g*, 12*j*, 12*k*

54,7 mm. Intensitățile liniilor de difracție grupate în șase categorii, de la foarte foarte slabe la foarte intense, și codificate cu numere de la 1 la 6 au fost comparate cu intensitățile calculate teoretic după formula:

$$J_{hkl} = \text{km } |F_{hkl}|^2$$

unde factorul de proporționalitate k, legat de proprietățile filmului de înregistrare, este independent de indicii Miller, dar diferit pentru fiecare substanță în parte.

În această lucrare, pentru calculele de intensitate, factorul atomic a fost considerat constant pentru fiecare sort de planuri reticulare, iar factorii termic, de transmisie și Lorentz au fost considerați egali cu unitatea.

Parametrii de structură x, y, z ai pozițiilor atomice ocupate, care intervin în calculul factorului de structură, considerați ajustabili, sînt variați de la 0 la a, respectiv c, pînă cînd intensitățile teoretice a cît mai multor linii corespund cu cele determinate experimental de pe film. S-au considerat parametrii x și z ai pozițiilor 12*k* egali cu parametrii corespunzători ai pozițiilor 12*j*, 4*f*, respectiv 4*e*. În acest fel, s-a realizat o aproximare a coordonatei z a poziției atomilor 4*f* și a coordonatei x a pozițiilor 12*j* prin pozițiile atomilor 12*k*.

Pentru determinarea coordonatelor z s-au ales liniile cu indicii Miller (001), pentru care s-au calculat intensitățile ca funcție de parametrul z, deoarece pentru acești indici intensitatea depinde numai de variabila z. Comparînd calculele teoretice cu rezultatele experimentale, se determină parametrul z al pozițiilor atomice din celulă.

Determinarea coordonatelor x și y ale pozițiilor atomice este mai dificilă, deoarece chiar pentru liniile (0*k*0) sau (*h*00) intensitatea rămîne o funcție de două variabile (x, y). Cunoscîndu-se parametrii reticulari a și c, precum și parametrii z, s-au calculat intensitățile liniilor de difracție pentru toate substanțele analizate, luînd pentru fiecare valoare $y = n \cdot \frac{a}{10}$ ($n = 1,10$), 100 valori pentru x, $x = m \cdot \frac{a}{100}$ ($m = 1,100$). Reprezentînd grafic pentru un y fixat intensitatea ca o funcție de x, se determină pozițiile x pentru care linia studiată are intensitatea în concordanță cu experiența. Se repetă operația,

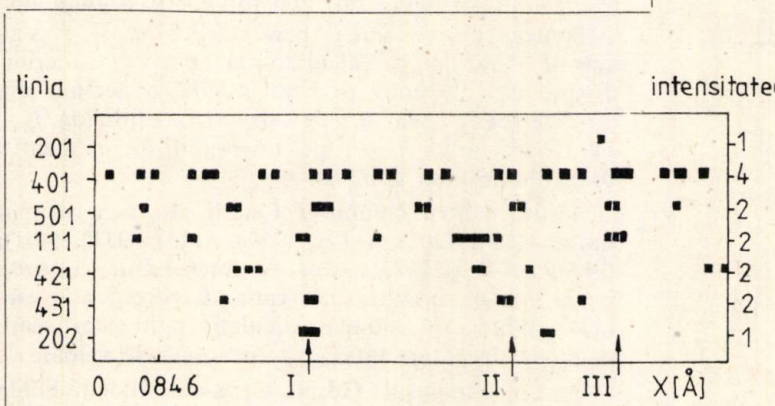


Fig. 1. Stabilirea valorii parametrului x pe cale grafică.

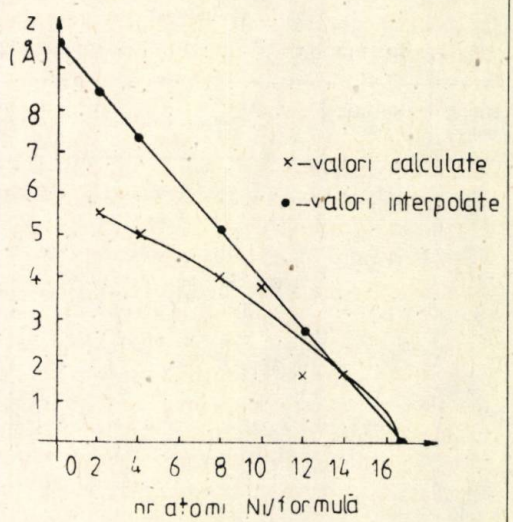


Fig. 2. Parametrul z funcție de numărul de atomi de nichel pe formulă.

pentru aceeași valoare y, și la celelalte linii din figura de difracție, se reprezintă grafic domeniile x pentru care intensitatea calculată are valoarea intensității experimentale, valoarea x comună tuturor liniilor reprezentînd parametrul x al atomului în celula elementară. Dacă numărul de linii la care apare o valoare comună pentru x este redus, se repetă întreaga operație pentru o altă valoare a variabilei y. În figura 1 sînt reprezentate domeniile x ($n = 9$) pentru șapte linii din figura de difracție a compusului $Gd_2Ni_{10}Al_7$, indicîndu-se valoarea x comună la cinci linii prin indicația I și alte două cazuri, notate cu II și III, corespunzătoare situației în care trei linii prezintă o valoare x comună. Alegerea între aceste trei poziții se face prin compararea distanțelor interatomice din celula elementară cu razele atomice ale atomilor liberi.

Intensitatea calculată prezintă o puternică dependență de valorile parametrilor de structură (între valori de ordinul unităților pînă la 10^7), fapt ce a determinat folosirea funcției $\log J_{hkl}$ în locul intensității I_{hkl}, această aproximație fiind în acord cu formula simplificată de calcul al intensității.

Calculele numerice și reprezentările grafice necesare au fost realizate cu calculatorul FELIX-C-256, după un program FORTRAN original.

2. Rezultate și interpretarea lor

Analiza roentgenogramelor obținute a relevat inexistența orientărilor preferențiale și a defectelor cristaline, deoarece liniile de difracție au o intensitate uniformă pe oricare secțiune a conului de difracție și nu sînt însoțite de linii satelit. Parametrii reticulari ai compușilor studiați nu diferă esențial de parametrii compusului de bază, ceea ce conduce la ideea că dedublarea nu se manifestă prin apariția de linii suplimentare pe roentgenogramă, ci numai prin modificarea intensității anumitor linii.

Pentru determinarea parametrului z s-au comparat intensitățile liniilor (001), (004) și (005) pentru $Gd_2Ni_2Al_{15}$, (002), (004) și (006) pentru $Gd_2N_8Al_9$, (001), (003) și (004) pentru $Gd_2Ni_{12}Al_5$, $Gd_2Ni_{14}Al_3$

Tabelul 2

PUNCTELE ECHIVALENTE ÎN SIMETRIA $P6_3/mmc$

Nr. de puncte	Notația Wyckoff	Coordonatele pozițiilor echivalente
12	12*k*	$x, 2x, z$; $2x, xz$; x, x, z; $x, 2x, z$; $2x, x, z$; x, x, z; $x, 2x, 1/2+z$; $2x, x, 1/2+z$; $x, x, 1/2+z$; $x, 2x, 1/2-z$; $2x, x, 1/2-z$; $x, x, 1/2-z$
12	12*j*	$x, y, 1/4$; $y, x-y, 1/2$; $y-x, x, 1/4$; $y, x, 1/4$; $x, x-y, 1/4$; $y-x, y, 1/4$; $x, y, 3/4$; $y, y-x, 3/4$; $x-y, x, 3/4$; $y, x, 3/4$; $x, y-x, 3/4$; $x-y, y, 3/4$
6	6*g*	$1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$; $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 1/2, 1/2$; $1/3, 2/3, z$; $2/3, 1/3, z$; $2/3, 1/3, 1/2+z$; $1/3, 2/3, 1/2-z$;
4	4*f*	
2	2*d*	$1/3, 2/3, 3/4$; $2/3, 1/3, 1/4$
2	2*b*	$0, 0, 1/4$; $0, 0, 3/4$

Tabelul 3

VALOAREA PARAMETRILOR DE STRUCTURĂ

Compusul intermetalic	x, Å	y, Å	z, Å	Observații
Gd_2N_{17}	0,35	2,2	0,0	
$Gd_2Ni_{16}Al$	0,4	2,25	0,75	prin interpolare
$Gd_2Ni_{15}Al_2$	0,5	2,5	1,2	prin interpolare
$Gd_2Ni_{14}Al_2$	0,8	2,6	1,69	
$Gd_2Ni_{12}Al_5$	3,1	3,36	1,71	
$Gd_2Ni_{10}Al_7$	6,9	7,6	3,85	
$Gd_2Ni_8Al_9$	5,87	7,69	3,97	
$Gd_2Ni_6Al_{11}$	5,15	7,45	4,6	prin interpolare
$Gd_2Ni_4Al_{13}$	6,96	3,3	5,07	
$Gd_2Ni_2Al_{15}$	1	5	5,42	x, y determinați prin interpolare.

și $Gd_2Ni_4Al_{13}$ cu valorile observate, obținîndu-se rezultatele prezentate în tabelul 2 și figura 2.

Se observă că parametrul z, care fixează poziția planurilor cristaline în celula elementară, descrește cu creșterea numărului de atomi de nichel în celulă, ajungîndu-se la valoarea zero pentru Gd_2Ni_{17}, în acord cu rezultatele din literatură [8]. Valorile parametrului z pentru $Gd_2Ni_{14}Al_3$ și $Gd_2Ni_{10}Al_7$ se așează pe dreapta care unește punctele de coordonate (0,17) și (9,77, 0), unde 0,77 A este parametrul reticular c pentru compusul fără atomi de nichel, Gd_2Al_{17}. Valorile obținute prin interpolare liniară între punctele amintite, pentru ceilalți compuși sînt diferite în raport cu cele determinate experimental (tabelul 3). Dacă se ține cont că planurile $-z$ și $+z$ sînt identice cu planurile $1/2 + z$, respectiv $1/2 - z$, pentru structura compusului $Gd_2Ni_2Al_{15}$, se constată că succesiunea planurilor în celula elementară determinată din valoarea interpolară este aceeași cu succesiunea obținută din prelucrarea rezultatelor experimentale. Același lucru se remarcă și pentru compușii intermetalici $Gd_2Ni_8Al_9$, respectiv $Gd_2Ni_{12}Al_5$. La compusul $Gd_2Ni_4Al_{13}$, succesiunea planurilor nu este identică, deoarece aproximarea parametrului z al pozițiilor 4*e* și 4*f*, ocupate de nichel, cu parametrul z, al pozițiilor 12*k*, ocupate de aluminiu, este grosieră, factorul atomic de împrăștiere pentru nichel fiind mult diferit de cel al aluminiului.

Pentru determinarea parametrilor x și y s-au folosit valorile z calculate la punctul anterior. Fixînd valorile lui y pe rînd la cîte o zecime din parametrul reticular a s-au calculat funcțiile $\log J_{hkl}$, pentru x luînd valori pe intervalul $(0, a)$ pentru toate liniile unui compus.

Astfel, pentru compusul $Gd_2Ni_4Al_{13}$ s-au ocupat liniile (102), (201), (112), (212), (213), (311), (401), (411), (414) și (423), care au intensitățile cuprinse între 1 și 6. Singura linie care nu corespunde este (201) avînd intensitatea calculată mult mai mare în raport cu intensitatea experimentală de valoare 1.

Pentru compusul $Gd_2Ni_8Al_9$ s-au studiat liniile (101), (301), (401), (111), (211), (411), (202), (112), obținîndu-se o neconcordanță la liniile cu intensitatea cea mai mică (101) și (202).

Compusul $Gd_2Ni_{10}Al_7$ are din liniile investigate (201), (401), (501), (111), (421), (431) și (202) numai linia (401), de intensitate 4, celelalte fiind de intensitate foarte foarte slabă, ceea ce face ca două linii (201) să nu corespundă valorilor x și y alese.

Pentru compusul $Gd_2Ni_{12}Al_5$, liniile care s-au folosit sînt (310), (210), (323), (314), (112), (304), (104), (302) și (103), ele fiind de intensități mari. Linia care nu concordă cu valorile experimentale, pentru parametrii aleși, este (104), avînd intensitatea egală cu 4.

La compusul $Gd_2Ni_{14}Al_3$ s-au studiat liniile (104), (300), (117), (322), (314) și (211), obținîndu-se o neconcordanță pentru linia (211), a cărei intensitate calculată are o valoare mult mai mare decît cea observată experimental.

În general, liniile de intensitate foarte foarte slabă (excepție făcînd doar $Gd_2Ni_{12}Al_5$) nu concordă cu cele experimentale, rezultatul calculului teoretic indicînd întotdeauna valori mult mai mari, ceea ce poate fi pus pe seama efectelor fizice neincluse în calculul intensității difractate. De asemenea, trebuie remarcat faptul că aproximarea factorilor atomici prin valori constante impune pentru fiecare subtanță numai anumiți indici Miller, pentru care calculul de intensitate este suficient de precis.

Se remarcă faptul că în compușii intermetalici $Gd_2Ni_4Al_{13}$, $Gd_2Ni_8Al_9$ și $Gd_2Ni_{10}Al_7$ atomii de aluminiu sînt așezați în vîrfurile celulei elementare, iar $Gd_2Ni_2Al_{15}$, $Gd_2Ni_{12}Al_5$ și $Gd_2Ni_{14}Al_3$, pe mijlocul muchiilor din planurile $z = 0$. Atomii de gadoliniu, așezați în toate cazurile în planurile $c/4$ și $30/4$, prezintă în prima sferă de coordinație atomi de aluminiu, care sînt ulterior substituiți cu atomii de nichel, pentru compușii care conțin un număr mai mare de astfel de atomi. Planurile cristaline care conțin atomi de gadoliniu sînt mărginite de planuri cristaline relativ îndepărtate, în concordanță cu dimensiunea mare a atomilor de gadoliniu, în timp ce planurile pinacoidale sînt mărginite de planuri atomice la distanțe foarte mici, care la compusul Gd_2Ni_{17} devin zero. Extrapolînd rezultatele obținute pentru acești compuși la $Gd_2Ni_{16}Al$ și la Gd_2Ni_{17}, s-au obținut celulele elementare, de unde rezultă că atomii de gadoliniu sînt coordinați în mod diferit în cele două seturi de puncte echivalente. Aceasta ar putea explica proprietățile magnetice ale acestui set de compuși intermetalici derivați, gadoliniul păstrîndu-și neschimbată poziția, indiferent de coordinație.

De asemenea se remarcă faptul că valoarea tuturor parametrilor de structură se modifică monoton cu variația numărului de atomi de nichel pe formulă, un nou indiciu că acești compuși s-au realizat chimic, iar metoda de preparare este potrivită pentru sinterizarea acestui tip de compuși intermetalici.

Bibliografie

1. POP, I. Magnetismul pămînturilor rare, Ed. Academiei R.S.R., București, 1968.
2. WALLACE, E. W. Rare Earth Intermetallics, Academic Press, Inc, New York, 1973.
3. NOVY, F. V., Trans AIME V, 1961, p. 221, 585.
4. LAFOREST, J., LEMAIRE, R. PACCARD, D., PANTHEMET, C. R. Acad. Sci. Paris, **264**,, 1967, p. 676.
5. CARFAGNA, P. D., WALLACE, W. E. J. Appl. Phys., **39**, 1968, p 5 259.
6. POP, I., DIHOIU, N., COLDEA, M., HĂGAN, C. J. Less-Comman Metals, **64**, 1979, p. 63.
7. POP, I., DIHOIU, N., COLDEA, M. Philosophical Mag. B39,, 1979, p. 245.
8. PEARSON, W. B. A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, **2**, 1967.
9. * * * International tables for X ray crystallography, The Kynach Press Birmingham, England, 1952.

Intrat în redacție: 12.I.1982

recenzii

F. URSEANU și P. PĂNCULESCU, **Cartea operatorului chimist din industria intermediarilor aromatici.** Ed. Tehnică, București 1983, 265 pag.

Lucrarea este adresată celor care lucrează în sectoarele de producție a intermediarilor aromatici, operatorilor, tehnicienilor, maiștrilor, subinginerilor și inginerilor, precum și elevilor și studenților ce se pregătesc în acest domeniu. La elaborarea lucrării autorii au avut în vedere aspectele mai importante referitoare la procesele industriale întîlnite curent în tehnologiile de fabricație a intermediarilor aromatici, structurarea și prezentarea materialului fiind făcută în cadrul a 20 de capitole.

În primul capitol, sînt prezentate sursele de materii prime necesare fabricării intermediarilor aromatici, după care, capitolul următor cuprinde noțiunile generale referitoare la transformarea materiilor prime în produse intermadiare, considerații teoretice asupra substituțiilor electrofile și nucleofile, în seria compușilor aromatici.

În capitolele 3—18, sînt tratate, la un nivel accesibil, procesele fundamentale de introducere a unor substituenți în molecula unui compus aromatic, de modificare și înlocuire a unor substituenți: sulfonarea, sulfoclorurarea, halogenarea, nitrarea, nitrozarea, reducerea nitroderivațiilor, înlocuirea grupei sulfonice cu alți substituenți, transformări reciproce ale amino și hidroxiderivaților aromatici, carboxilarea Kolbe — Schmitt, oxidarea, alchilarea și acilarea Friedel-Crafts, condensarea (cu aplicații la sinteza unor compuși heterociclici). Penultimul capitol descrie procedeele curente de fabricație a unor intermediari aromatici uzuali, precum: intermediari cu structură benzenică, naftalinică, antrachinonică și intermediari heterociclici. În ultimul capitol, sînt prezentate o parte din cele mai importante utilaje auxiliare destinate unor procese fizice (transportul și depozitarea substanțelor solide, lichide și gazoase, filtrarea și uscarea), reactoarele destinate proceselor chimice, cum sînt sulfonare, nitrare, clorurare etc., fiind descrise și prezentate la capitolele respective. Prezentarea acestora este foarte sumară însă suficientă pentru a atinge scopul propus.

D. ȘOTCĂ

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele aspecte privind raționalizarea industriei petrochimice în țările vest-europene

În ultimii doi ani, ca efect al crizei economice mondiale, capacitatea de producție a etilenei, în țările vest-europene, a fost redusă, cu circa 20%, prin închiderea unor instalații existente, ca urmare a faptului că producția de polietilenă de mică densitate a fost redusă, cu circa 19%, iar cea de polietilenă de mare densitate, cu 23%.
Întrucît, chiar și în aceste condiții, unele instalații funcționează cu pierderi, în 1984 se întrevăd noi măsuri de raționalizare a producției. În 1983, cu toate raționalizările făcute, prin închiderea unor instalații pentru fabricarea polimerilor, indicele de utilizare a capacităților de producție, nu a depășit, în medie, 75%. În ceea ce privește indicele de utilizare a capacităților de producție pentru policlorura de vinil, acesta s-a situat sub cel mediu indicat, singurul produs care a depășit acest indice fiind polipropilena.
În prezent, industria de polimeri (și, în mod corespunzător, de monomeri) continuă să fie confruntată cu dificultăți, care, după părerea specialiștilor, pot fi parțial rezolvate, atît pe linia reducerii costurilor prin perfecționări tehnologice, cît și pe linia luării unor măsuri suplimentare, pentru stimularea exporturilor.
Monomerul de bază, etilena, a constituit, în ultimul timp, obiectul unor ample studii de conjunctură, din care au rezultat următoarele concluzii: față de anul 1980, în care producția de etilenă a țărilor vest-europene a atins 11 075 t, iar consumul acestor 11 000 t, în anul 1982, producția și consumul de etilenă ale acestor țări au atins 10 500 t, iar în anul 1990, consumul de etilenă va fi de circa 11 500 t, din care o parte va fi importată.
În aceste condiții, excedentul de capacitate față de cea existentă la începutul semestrului II 1983 este de circa 3 mil. t, excedent ce va trebui dezafectat pînă la sfîrșitul acestui deceniu. Evoluția capacităților de producție, exprimată în mii t/an etilenă, a țărilor vest-europene, este indicată în tabelul 1:

Tabelul 1

	1.01.1981	1.01.1982	30.06.1983
Austria	370	300	250
Belgia	535	535	525
Finlanda	185	185	185
Franța	2 890	2 770	2 490
R. F. Germania	4 685	4 085	3 560
Italia	1 470	1 310	1 750
Olanda	2 725	2 585	2 240
Norvegia	300	300	300
Portugalia	300	300	300
Spania	1 080	1 030	955
Suedia	365	365	365
Elveția	25	25	25
Anglia	2 260	1 960	1 450
Total	17 190	15 750	14 395

Din examinarea acestui tabel, rezultă următoarele:
— țările mici, care dispun de capacități de producție instalate reduse, nu au dezafectat instalațiile pe care le dețin. În această situație se află Norvegia, Portugalia, Suedia și Elveția;
— țările mari importatoare au dezafectat mari capacități de producție. În această situație se află R. F. Germania, cu peste 1 mil. t/an, Anglia cu peste 800 000 t/an, Olanda cu aproape 500 000 t/an;
— restul țărilor vest-europene au efectuat dezafectări de capacități de producție mai mici decît cele menționate.
În ceea ce privește capacitățile de producție în funcțiune, la începutul anului 1990, trebuie dezafectate, în afara unor instalații cu o capacitate de producție de 3 mil. t/an etilenă, și instalații de polietilenă de mare densitate cu o capacitate de producție totală de 600 000 t/an, precum și instalații de polietilenă de mică densitate și de polietilenă liniară de mică densitate 1 300 000 t/an.
Comisiile de specialitate din cadrul Pieței comune consideră că este absolut necesară, dezafectarea, cît mai repede, a următoarelor capacități de producție în afara celor menționate:
— reducerea capacităților de producție de policlorură de vinil cu 1 300 000 t/an;
— reducerea capacităților de producție pentru polistiren, de toate sorturile, cu 600 000 t/an;
— reducerea capacităților de producție pe ansamblul instalațiilor de fabricare a materialelor plastice, cu 3,6 mil. t/an.
Dintr-un studiu de marketing efectuat de compania de engineering nord-americană Chem. Systems, cu privire la posibilitățile de reducere a capacităților de producție a instalațiilor de piroliză, ținînd seama de capacitățile de producție a fiecărei instalații în funcțiune, de randamentele și costurile realizate, de posibilitatea aprovizionării cu materii prime, de posibilitatea de desfacere a etilenei și a produselor rezultate prin valorificarea acesteia rezultă că, din cele 3 mil. t/an ce trebuie dezafectate, peste jumătate vor trebui realizate prin închiderea unor instalații în funcțiune din R. F. Germania, Austria și Benelux.
În anul 1982, indicele de utilizare a capacităților existente a instalațiilor de obținere a etilenei din țările vest-europene nu a depășit 70%. Din studiul menționat rezultă că, pentru a crește indicele de utilizare a instalațiilor existente în afara reducerii cu 3 mil. t/an, trebuie luate măsuri suplimentare pentru îmbunătățirea funcționării instalațiilor în vederea reducerii costurilor, precum și măsuri adecvate în vederea sporirii consumului de materiale plastice pe bază de etilenă.
În ceea ce privește polietilena, în țările vest-europene, trebuie avute în vedere următoarele două aspecte:
— excedentul real de capacitate;
— concurența făcută de polietilena liniară de joasă densitate, care are ca efect util reducerea consumului de etilenă. Consumul de polietilenă de toate sorturile din țările vest-europene a crescut, de la 2,5 mil. t, în anul 1970, la 5,5 mil. t, în 1979, pentru a se reduce la 4,8 mil. t, în 1982, conform unui studiu recent efectuat de compania multinațională British Petroleum Chemicals. Din acest studiu, rezultă, de asemenea, că, în ultimii trei ani, instalațiile de polietilenă au funcționat cu pierderi din ce în ce mai mari, numai în producția de polietilenă de densitate mică, a țărilor vest-europene înregistrîndu-se, în anul 1982, pierderi în valoare de 200 mil. lire sterline. În perioada 1980—1982, capacitatea nominală pentru toate sorturile de polietilenă a scăzut, în țările vest-europene, de la 8,7 mil. t, la 7,8 mil. t, indicele de utilizare a capacităților existente crescînd de la 67%, în 1980, la 72%, în 1982. Pentru a obține beneficii minime, care să permită menținerea în funcțiune a instalațiilor de polietilenă, indicele de utilizare a acestora trebuie să crească cu minimum 15—20%.
Primele măsuri de raționalizare a producției de polietilenă din țările vest-europene au fost luate în anul 1981, în Anglia,

prin închiderea instalațiilor de polietilenă de mică densitate nr. 2 și nr. 4, de la Teeside, aparținînd companiei I.C.I. și avînd capacități de producție de 60 000 și, respectiv, 40 000 t/an, precum și a instalației nr. 5, aparținînd companiei British Petroleum cu o capacitate de producție de 70 000 t/an. Ca urmare a acestor dezafectări, compania I.C.I. a oferit spre vînzare două instalații de polietilenă de densitate mică, și anume, una amplasată în Olanda, cu o capacitate de producție de 70 000 t/an, și una amplasată în Franța, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.

Începînd din anul 1981, capacitatea de producție totală a polietilenei de densitate mică a fost redusă, pînă la mijlocul anului 1983, cu peste 1,7 mil. t, cele mai mari reduceri (prin dezafectări de instalații) avînd loc în R. F. Germania și în Anglia. Astfel, compania Britanică I.C.I. a dezafectat două instalații, la Wilton, iar compania Shell, o instalație de 40 000 t/an la Carrington. La aceasta se mai adaugă o instalație de 40 000 t/an a companiei Monsanto amplasată la Fawley. Cauza închiderii acestor instalații au constituit-o pierderile din timpul exploatării lor. Astfel, compania Monsanto a comunicat că la instalația menționată s-au înregistrat pierderi în valoare de 1,2 mil. lire sterline, în anul 1980, și de 2,7 mil. lire sterline, în 1981, fapt pentru care, în 1982, a fost închisă. De altfel, capacitatea de producție a instalațiilor în funcțiune, în Anglia, la mijlocul anului 1983, nu a atins nici jumătate din cea existentă, la începutul anului 1981, pentru polietilena de densitate mică.

În R. F. Germania, situația a fost și mai catastrofală pentru instalațiile de polietilenă de densitate mică, în sensul că, la mijlocul anului 1983, capacitatea de producție a instalațiilor în funcțiune a atins abia o treime din cea a instalațiilor în funcțiune la sfîrșitul anului 1980, respectiv, cu doi ani și jumătate în urmă.

În Franța, în aceeași perioadă, reducerea capacităților de producție a fost de circa 25%, iar, în Olanda, reducerea a atins 85 000 t/an, la o capacitate totală de 430 000 t/an, la sfîrșitul anului 1980.

În ceea ce privește polietilena de mare densitate, situația este oarecum similară, în sensul că cele patru țări vest-europene mari producătoare (R. F. Germania, Anglia, Franța și Belgia) și-au redus, în perioada 1.01.1981 — 30.06.1983, capacitatea de producție cu circa 500 000 t. În acest sens, în Franța s-au dezafectat două instalații mai mici de polietilenă de densitate mare și una de polietilenă de mică densitate, în timp ce în R. F. Germania, capacitatea de producție a instalațiilor de polietilenă de densitate mare a fost redusă cu 20%. În Anglia, la Grangemouth, Compania British Petroleum a dezafectat unul din reactoare (cu o capacitate de producție de 30 000 t/an) funcționînd la o capacitate de producție de numai 140 000 t/an.

Cu toate aceste dezafectări, în al doilea semestru al anului 1983, la Antwerp, în Belgia, compania Petrochim a pus în funcțiune o nouă instalație de polietilenă de densitate mare, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an, iar, în Suedia, compania Unifos a pus în funcțiune o nouă instalație, de 150 000 t/an, care poate produce fie polietilenă de densitate mare, fie polietilenă liniară de densitate mică. În aceeași perioadă, în Spania, a fost pusă în funcțiune o instalație similară, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an.

Cît timp vor funcționa aceste instalații și mai ales cu ce eficiență vor funcționa, se va vedea, în timp.

În tabelul 2 se indică evoluția capacităților de producție în t/an în țările vest-europene pentru etilenă și principalii polimeri.

Din tabelul 2, rezultă că, în doi ani și jumătate, la toți polimerii, cu excepția polietilenei liniare de densitate mică, a cărei producție industrială a început în țările vest-europene, după 1.01.1981, capacitățile de producție au suferit reduceri importante.

În ceea ce privește polipropilena, aceasta ocupă o poziție deosebită, întrucît în ultimele luni, pe piețele vest-europene, consumurile au prezentat o marcantă tendință de creștere,

Tabelul 2

	Capacitate 1.01.1980	Capacitate 30.06.1983
Etilenă	17 190 000	14 395 000
Polietilenă de densitate mică	6 728 000	5 025 000
Polietilenă liniară de densitate mică	—	500 000
Polietilenă liniară de densitate mare	2 623 000	2 123 000
Polipropilenă	2 425 000	2 266 000
Polistiren	2 402 000	1 985 000

care a dus la creșterea indicilor de utilizare a capacităților existente, pînă aproape de încărcarea completă a instalațiilor. Aceasta se datorește, pe de o parte faptului că, fiind un polimer mai nou, își găsește, în continuare, noi domenii de utilizare, care sporesc consumul, iar pe de altă parte, faptului că aceasta este oferită în cantități mult mai mici de către țările Orientului Mijlociu, în comparație, de exemplu, cu polietilena.

Polistirenul se plasează într-o situație mai dificilă, întrucît, cu toate că în Spania și în Anglia au fost puse în funcțiune noi capacități de producție, dezafectările de instalații, din Franța, R. F. Germania, Olanda și chiar și din Anglia, au dus, pe ansamblul țărilor vest-europene, la o reducere a capacităților instalate de la 2 402 500 t/an, la 1 985 000 t, în perioada analizată.

În ceea ce privește producția vest-europeană de policlorură de vinil, aceasta a atins, în anul 1982, 3,7 mil. t, iar consumul, 3,65 mil. t. Pentru anul 1990, se prevede o creștere a producției pînă la 4,3 mil. t. Din analizele făcute, a rezultat că, în țările vest-europene, sînt prea mulți producători, producția acestora fiind divizată în instalații de capacități variate, din care unele produc policlorura de vinil în condiții ineficiente. La nivelul anului 1983, ca urmare a măsurilor de raționalizare luate, numărul producătorilor vest-europeni de policlorură de vinil a scăzut de la 27, la 18 cît erau în urmă cu doi ani, dar se apreciază că situația se va îmbunătăți numai prin reducerea acestora, la 6—8.

În anul 1982, capacitatea de producție în funcțiune a țărilor vest-europene pentru policlorura de vinil a fost de aproximativ 5,8 mil. t/an, cu un indice de utilizare estimat la 66%. La mijlocul anului trecut, capacitatea de producție s-a redus la 5,5 mil. t/an, realizîndu-se un indice de utilizare de 72%. În ultimii trei ani, a avut loc o serie de mutații, cel puțin aparent contradictorii, în producția acestui polimer pe piața vest-europeană. Compania britanică I.C.I., de exemplu, și-a extins capacitatea de producție a monomerului și a polimerului, prin achiziționarea instalațiilor corespunzătoare, de la compania Lonza. În schimb, aceeași companie a vîndut companiei British Petroleum o instalație de 90 000 t/an policlorură de vinil, amplasată la Barry, în Anglia. Prin acest aranjament financiar, în Anglia nu au rămas decît doi producători de policlorură de vinil, din care compania I.C.I. a devenit, după compania belgiană Solvay, cea mai mare producătoare de policlorură de vinil, din țările vest-europene.

În Norvegia, a rămas un singur producător de policlorură de vinil, și anume, compania Vinatex, care, între timp, a dezafectat o instalație de 30 000 t/an.

La începutul anului 1983, societatea olandeză DSM s-a comasat cu compania franceză EMC pentru producția, în colaborare, a policlorurii de vinil.

Negocierile pentru raționalizarea producției de policlorură de vinil continuă între toți producătorii vest-europeni, fără ca să se ajungă la un consens, în legătură cu excedentul de capacități în funcțiune, în R. F. Germania, Franța și Italia, datorită aspectelor sociale pe care o astfel de măsură le implică.

În R. F. Germania, s-a trecut, în ultimii trei ani, la o serie de raţionalizări între cei trei mari producători de clorură de vinil. Astfel, compania Hoechst, care a înregistrat în sectorul de materiale plastice o pierdere de 220 mil. mărci, în anul 1981, şi o pierdere şi mai mare în anul 1982, şi-a redus, pînă la sfîrşitul semestrului I 1983, capacitatea de producţie, cu 22%, la polietilena de mare densitate, 25% la producţia de polipropilenă, 28% la polistiren şi circa 20% la policlorura de vinil.

În vederea realizării acestor reduceri de capacităţi, în perioada analizată, 1.01.1981—30.06.1983 compania Hoechst a închis următoarele capacităţi de producţie:

— 160 000 t/an polietilenă de mare densitate menţinînd în funcţiune instalaţii cu o capacitate totală de producţie de 520 000 t/an;

— 50 000 t/an polipropilenă menţinînd în funcţiune instalaţii cu o capacitate totală de producţie de 195 000 t/an.

Compania vest-germană BASF a dezafectat, în aceeaşi perioadă, o instalaţie de 400 000 t/an etilenă precum şi două instalaţii de polietilenă de densitate mică cu o capacitate de producţie de 358 000 t/an. De asemenea, această companie a mai dezafectat, în aceeaşi perioadă, o instalaţie de polistiren, cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an şi una de policlorură de vinil, de 30 000 t/an.

Ca urmare a acestor măsuri, pierderile în sectorul producţiei de materiale plastice s-au redus, la compania BASF, de la 190 mil. mărci, în 1981, la 117 mil. mărci, în anul 1982, estimîndu-se că, în anul 1983, ele vor fi şi mai reduse.

Compania vest-germană Bayer, care produce materiale plastice în colaborare cu compania Erdölchemie a închis instalaţia de etilenă de la Köln, cu o capacitate de producţie de 360 000 t/an şi cea de polietilenă de mică densitate, de pe aceeaşi platformă, avînd o capacitate de producţie de 50 000 t/an. În Franţa, există 2 companii mari producătoare de materiale plastice, şi anume, Ato Chimie şi CDF Chimie, care preconizează dezafectarea vechii instalaţii de cracare, de la Carling, precum şi a unor instalaţii de polietilenă de mică densitate şi de polistiren.

În Italia, vicepreşedintele companiei de stat Enichimica a anunţat că, în perioada analizată, prin măsurile de raţionalizare luate, s-au dezafectat circa jumătate din instalaţiile de piroliză existente în anul 1980, printre care şi cea de la Cogliari, care era în curs de montare, fiind realizată, în perioada luării deciziei, în proporţie de 80%. În mod corespunzător, s-au dezafectat şi instalaţii pentru obţinerea polimerilor din etilenă. În prezent, în Italia, compania Montedison este singura producătoare de polipropilenă şi polistiren, iar compania Enichimica, singura producătoare de polietilenă, policlorură de vinil şi răşini acrilonitrilbutadien-stirenice. Tot ca efect al raţionalizării, compania Enichimica deţine, în prezent, 13% din capacitatea vest-europeană de polietilenă de densitate mică, 10% din cea de polietilenă de densitate mare şi 15% din cea de răşini ABS, iar compania Montedison deţine 15% din capacitatea de producţie vest-europeană de polipropilenă şi 19% din cea de polistiren. Această succintă trecere în revistă a măsurilor de raţionalizare luate în ţările vest-europene, în industria petrochimică, generate, în principal, de criza economică mondială, dar nu în mai mică măsură şi de excedentul de capacităţi create în deceniul anterior, fără să se ţină seama de faptul că o serie de ţări în curs de dezvoltare, dotate cu importante zăcăminte de ţiţei, îşi vor dezvolta, inerent, producţia proprie de polimeri, la capacităţi ce depăşesc cu mult nevoile proprii, devenind, astfel, un concurent important al produselor realizate în ţările vest-europene, au creat şi continuă să creeze mari dificultăţi de ordin social şi economic, în propriile ţări.

De aceea, se apreciază că, în continuare, vor exista preocupări de raţionalizare a industriei în ţările vest-europene, chiar dacă acestea nu vor avea dimensiunile celor luate în ultimii trei ani, sau vor exista şi perioade de redresare, influenţate de evoluţia crizei economice mondiale.

ECN 1091/1983

M.L.

O prognoză privind evoluţia consumului mondial de cauciucuri sintetice

Pe baza unui studiu de prognoză, efectuat de Institutul internaţional al producătorilor de cauciucuri sintetice (IISRP), în anul 1983, rezultă că, în perioada 1982—1992, consumul mondial de cauciucuri sintetice va cunoaşte un indice mediu anual de creştere, de circa 3,2%, iar cel de cauciuc natural un indice mediu anual, de 2,2%, în aceeaşi perioadă.

Din studiul menţionat, rezultă că, în anul 1982, consumul mondial de cauciucuri sintetice a atins 7 192 000 t, urmînd ca el să crească la 8 393 000 t, în anul 1987, şi, respectiv la 9 842 000 t, în anul 1992.

În această ipoteză, în consumul total mondial de cauciuc, natural şi sintetic, ponderea cauciucurilor sintetice va spori, de la 66,7%, în anul 1982, la 68,7%, în anul 1992.

Desigur, consumul de cauciucuri se prevede a evolua în mod diferit de-a lungul acestui deceniu, atît în timp, cît şi pe zone.

În ţările cu o economie planificată centralizat, consumul de cauciucuri sintetice va creşte, de la 2 521 000 t, în 1982, la 2 881 000 t, în 1987, şi, respectiv, la 3 562 000 t, în 1992, marcînd un indice de creştere mai mare decît în ţările cu o economie neplanificată la nivel central, unde consumul va creşte, de la 4 671 000 t, în 1982, la 5 512 000 t, în 1987, şi, respectiv, la 6 281 000 t, în 1992. Indicele de creştere a consumului de cauciucuri sintetice în ţările cu o economie planificată centralizat va determina creşterea ponderii consumului de cauciucuri sintetice din aceste ţări în consumul lor total de cauciuc, aceasta urmînd să atingă, pentru aceste ţări, 81,4%, în anul 1992.

Conform aceluiaşi studiu, dintre toate tipurile de cauciuc sintetic, pînă la sfîrşitul intervalului studiat, cauciucul butadien-stirenic va rămîne produsul cu ponderea cea mai mare, deşi, în ţările cu o economie neplanificată la nivel central, ponderea acestuia se prevede a cunoaşte o uşoară reducere în această perioadă, de la 55% din consumul total de cauciucuri sintetice, în anul 1982, la 54,3%, în anul 1992.

Locul al doilea va fi deţinut de cauciucul polibutadienic, a cărui pondere în ţările menţionate va evolua, de la 16,9%, în 1982, la 17,4%, în 1992.

ECN 1 091/1983

M.L.

Unele tendinţe în industria de medicamente a ţărilor capitaliste

Pe baza datelor publicate de ultima ediţie a lucrării „World Pharmaceutical Introductions", editată de IMS World Publications, rezultă că numărul de medicamente noi lansate pe piaţă în ţările capitaliste, în anul 1982, a scăzut, în comparaţie cu cele lansate în anul 1981, la marile companii producătoare de medicamente.

Compania care a lansat cel mai mare număr de medicamente pe piaţă, în anul 1982, a fost Ciba-Geigy, din Elveţia, cu 49 de produse, faţă de 51 de produse, în anul 1981. Compania vest-germană Hoechst a lansat, în 1982, 40 de produse, faţă de 60, în anul 1981. Locul al treilea, din punctul de vedere al numărului de medicamente lansate, îl ocupă compania nord-americană Schering-Plough, cu 40 de produse, în 1982, faţă de 45, în anul 1981, iar locul al patrulea, îl ocupă compania nord-americană Warner-Lambert, cu 37 de produse lansate în 1982, faţă de 27 de produse, lansate în 1981.

Pe ansamblul ţărilor capitaliste, numărul total de medicamente lansate pe piaţă, în anul 1982, este de 2 422, din care ţările vest-europene au lansat 1 350, S.U.A. şi Canada, 129, America Latină, 560, iar restul ţărilor capitaliste, 383 de produse. Acest număr foarte mare de produse noi, lansate pe pieţele respective, nu corespunde unui număr echivalent de substanţe medicamentoase noi, ci formelor noi de condiţionare sau diversificării medicamentelor, prin noi asocieri, care, pe piaţă, constituie produse noi.

În tabelul 1 se indică, pe ţări, numărul total de produse noi, lansate în anii 1982 şi 1981, precum şi diferenţierea celor lansate în anul 1982, în produse conţinînd o singură substanţă activă şi produse noi, rezultate din noi asocieri de substanţe active:

Tabelul 1

Ţara	Total produse noi		1982/1981, %	Produse cu o singură substanţă activă	Noi asocieri
	1982	1981			
R. F. Germania	243	178	+37	119	124
Spania	186	167	+11	115	71
Italia	182	188	−3	141	41
Argentina	149	192	−22	94	55
Brazilia	139	78	+78	70	69
Japonia	118	172	−31	56	62
Belgia	98	91	+8	52	46
Anglia	98	67	+46	64	34
Grecia	97	226	−57	70	27
Filipine	88	116	−24	49	39
Total	2 422	2 483	−2	1 514	908

Din datele publicate, nu se poate forma o părere exactă, cu privire la numărul real de substanţe medicamentoase noi, deoarece, pe de o parte, dacă o astfel de substanţă este condiţionată sub mai multe forme (comprimate şi fiole, de exemplu) ea apare de atîtea ori cîte forme comerciale sînt lansate pe piaţă, după cum dacă aceeaşi substanţă, condiţionată de exemplu, sub o singură formă, se vinde, în cursul aceluiaşi an, în şapte ţări, ea apare, ca produs nou, în fiecare ţară.

Tot produs nou este considerat şi un produs existent, condiţionat la o altă doză.

O imagine puţin mai clară, rezultă din tabelul 2 în care produsele noi sînt repartizate pe grupe terapeutice:

Tabelul 2

Grupe de medicamente	Total, 1982	Produse noi, 1981	1982/1981, %	Produse cu o singură substanţă activă	Noi asocieri
Antibiotice	235	308	−24	203	30
Antigripale	142	132	−8	42	100
Antireumatice	128	132	−3	117	11
Oftalmice	85	90	−6	20	65
Antiacide	84	75	+12	54	30
Analgezice	81	62	+31	47	34
Betablocaride	75	67	+12	46	29
Vitamine	66	58	+14	13	53
Antiasmatice	65	68	−4	61	4
Citostatice	64	53	+21	3	53
Total	2 422	2 483	−2	1 514	908

Din acest tabel, care prezintă, pe aceleaşi criterii, numărul de produse noi, se desprinde concluzia că cea mai mare diversificare a apărut în grupa antibioticelor, iar în ceea ce priveşte noile forme de asocieri de substanţe medicamentoase, numărul cel mai mare este deţinut de antigripale. Efectul util al acestei deosebit de ample acţiuni de diversificare se pune, însă, după părerea noastră, sub semnul întrebării.

ECN 1091/1983

M.L.

Scurte informaţii privind industria chimică din ţările capitaliste

La mijlocul anului trecut, sub presiunea opiniei publice, ultima instalaţie de triclorfenol din ţările vest-europene în funcţiune, amplasată la Linz, în Austria, a trebuit să fie închisă, întrucît, ca subprodus, rezultă dioxină, toxicul care a generat dezastrul de la Seveso, din Italia, cu doi ani în urmă. Cele cîteva butoaie, cu dioxina rezultată ca subprodus la această instalaţie, urmează să fie incinerate pe o navă, în Marea Nordului, într-o zonă ce se consideră a fi destul de îndepărtată de rutele uzuale de navigaţie, precum şi de sondele amplasate în acea regiune, pentru extracţia ţiţeiului şi a gazelor naturale.

Iniţial, compania Chemie Linz a propus autorităţilor austriace, ce se ocupă cu protecţia mediului înconjurător, constituirea unei instalaţii de incinerare, care poate distruge 99,9% din dioxina rezultată la fabricarea triclorfenolului, dar acestea au respins propunerea uzinei, întrucît tehnologia de incinerare propusă nu garantează, după părerea lor, menţinerea unei temperaturi minime de 1 200°C, scăderea accidentală a temperaturii de ardere sub această limită putînd provoca prejudicii grave oamenilor şi mediului înconjurător.

Instalaţia de triclorfenol a funcţionat cu pierderi ce au crescut de la 115 000 $, în 1981, la 6,5 mil. $, în 1982, prin închiderea ei reducîndu-se personalul cu 150 de locuri de muncă.

ECN 1093/1983

M.L.

★

Compania nord-americană Dow Chemical a anunţat închiderea, pe o perioadă nedeterminată, a două instalaţii pentru producerea solvenţilor cloruraţi (percloretilenă şi tetraclorură de carbon), cu o capacitate de producţie totală anuală de 60 000 t, amplasate la Freeport, în statul Texas. Cauza acestei decizii o constituie faptul că aceste două instalaţii au dus în timpul funcţionării, în ultimii doi ani, la pierderi ce nu se întrevăd a putea fi recuperate în viitorul apropiat.

Tot compania Dow Chemical, la instalaţia de hidrocarburi clorurate, amplasată în oraşul Stade, din R. F. Germania, a fost constrînsă să reducă cantitatea de deşeuri clorurate, ce se deversează zilnic, în fluviul Elba, de la 6 000 la 900 kg.

Cu acelaşi prilej, i s-a impus şi reducerea conţinutului în hexaclorbenzen în apele reziduale, la 350 g/m³, într-o primă etapă, şi la 250 g/m³, în termen de 2 ani.

ECN 1093/1983

M.L.

★

Numărul întreprinderilor chimice din Anglia, care au dat faliment în primul trimestru al anului 1983, este de 156, cu 81% mai mare decît al întreprinderilor chimice ce au dat faliment în aceeaşi perioadă a anului 1982. În primul semestru al anului 1983, din cele 156 de întreprinderi declarate în stare de faliment, 37% sînt amplasate în Londra şi în sud-estul Angliei, iar 22% în nord -vestul Angliei.

ECN 1091/1983

M.L.

★

Autorităţile elveţiene au hotărît ca, pînă la sfîrşitul anului 1985, să se renunţe total la utilizarea tripolifosfatului de sodiu în detergenţi. Ca o primă măsură, s-a hotărît ca, începînd de la 1 ianuarie 1983, conţinutul maxim de fosfor în detergenţi să nu depăşească 5,5%, corespunzător unui conţinut de tripolifosfat de sodiu, de 22%. Aceste măsuri se afirmă că au fost necesare întrucît reducerea parţială a conţinutului de fosfaţi în detergenţi, impusă în anul 1981, s-a dovedit a fi insuficientă.

Autorităţile elveţiene permit, însă, utilizarea în detergenţi a acidului nitrilotriacetic, întrucît, din cercetările recent efectuate, a rezultat că acest produs are o toxicitate redusă şi nu este cu certitudine cancerigen, aşa cum s-a crezut iniţial.

Producătorii de agenţi de spălare din Elveţia susţin că măsurile luate sînt prea rigide, întrucît pe de-o parte 90% din fosfaţii existenţi în apele elveţiene provin din agricultură şi numai 10% se datoresc detergenţilor, iar, pe de altă parte, că printr-o epurare corespunzătoare, în trei trepte, 95% din fosfaţii existenţi pot fi separaţi.

Guvernul elveţian consideră, totuşi, necesare măsurile luate pentru a reduce, în lacurile elveţiene, conţinutul în fosfaţi, la o treime din cel existent în prezent.

ECN 1082/1983

M.L.

• tehnico-științifice

Polipropilenă modificată

Societatea DSM a pus la punct un nou tip de elastomer-polipropilenă modificată, care se pare că va avea o utilizare largă în industria de automobile. În contrast cu produsul convențional de elastomer-polipropilenă modificată (EMPP), care se produce prin amestecarea mecanică a polipropilenei cu elastomeri, produsul nou este obținut chimic în reactor (REMPP).
Acesta are proprietăți superioare produsului obținut prin amestec mecanic, iar prețul de cost va ajunge să fie mai scăzut. Produsele REMPP sînt comercializate sub denumirea de Kelburon și sînt produse în diferite calități, atît pentru industria de automobile, cît și pentru conducte. În S.U.A., societatea Crowbey Chemical Company din New York a pus la punct o gamă de compoziții poliolefinice formate prin amestecarea polietilenei cu polipropilenă amorfă, polipropilenă izotactică și un elastomer, amestecul fiind supus apoi la căldură și presiune. Noua rășină obținută poate fi utilizată pentru producerea peliculelor cu proprietăți mecanice îmbunătățite și cheltuieli de prelucrare mai mici.

ECN nr. 1086, iun. 1983, p. 22

L.B.

Recuperarea sulfului din ghips

O metodă de recuperare a sulfului din ghips sau fosfoghips (produsul secundar obținut la fabricarea acidului fosforic) a fost pusă la punct de societatea Natron din Rio de Janeiro.
În afară de recuperarea sulfului sub formă de sulfat de amoniu, mai există două metode de recuperare: sub formă de bioxid de sulf, care este apoi utilizat în instalațiile de acid sulfuric, sau sub formă de hidrogen sulfurat (care este apoi tratat într-o instalație Claus) sau direct, ca sulf elementar. Această ultimă posibilitate a fost utilizată de societatea Natron.
Sulfatul de calciu mărunțit este introdus într-un cuptor rotativ, în care se introduce și cărbune de lemn. La 900°C, se formează sulfură de calciu, conform reacției: $CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$. Apoi există două posibilități de prelucrare. În prima, sulfura de calciu este hidrolizată pentru a se obține hidrosulfură de calciu: $2CaS + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Ca(HS)_2$. După separarea solidelor, care sînt de două ori trecute în soluție înainte de a fi descărcate ca produse reziduale, se introduce bioxid de carbon, reciclat în soluție într-un reactor de carbonatare, unde se formează hidrogen sulfurat și carbonat de calciu: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$; $Ca(HS)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2S$. Hidrogenul sulfurat este tratat într-o instalație Claus, pentru a se obține sulf elementar, în timp ce solidele reziduale, sînt supuse unei trepte ulterioare de hidroliză, înainte de a se obține carbonatul de calciu ca produs secundar. A doua posibilitate de prelucrare diferă de prima, deoarece sulfura de calciu îndepărtată din cuptor este introdusă într-un reactor de carbonatare și hidroliză, și carbonatarea are loc într-o singură treaptă. Carbonatul de calciu este recuperat într-o serie de hidrocicloane. În ambele posibilități, gazele reziduale din reactor sînt tratate identic. Cantități mici de bioxid și trioxid de sulf au fost îndepărtate prin spălare cu suspensii apoase de hidroxid de calciu și hidroxid de calciu care conține acid formic, care sînt reciclate în cadrul procesului. Bioxidul de carbon este apoi recuperat prin spălare cu o soluție de 15% monoetanolamină și reciclat în reactorul de carbonatare. Temperatura la intrarea în cuptor este de aproximativ 450°C, iar la ieșire, de aproximativ 900—980°C, conversia este de 98%, iar timpul de menținere în cuptor este de aproximativ 2 1/2 h.

Sulphur, nr. 167, iul.-aug. 1982, p. 38

L.B.

O nouă generație de aerosoli

Un nou dispozitiv de reglare a evacuării pentru aerosoli a fost pus la punct de o societate din Lausanne (Elveția), care face posibilă utilizarea azotului sau a aerului comprimat în loc de gaze solubile, cum sînt: freonul, butanul, propanul sau dimetileterul, avînd în același timp toate avantajele aerosolilor din prezent. Acest nou sistem cuprinde două părți: o duză al cărei efect unic, mecanic, de spargere, produce particule de aproximativ 12μ pentru pulverizarea produselor pe bază de alcool. Cealaltă parte o formează un dispozitiv de reglare a evacuării aerosolilor, care menține constantă curgerea lichidului sau a cremei conținute în aerosoli, cu toate că presiunea scade inevitabil cu gazele inerte, cînd se utilizează ca propulsor azot sau aer. Căderea de presiune din container este automat compensată de mișcarea pistonului diferențial prin întreaga fază de expulzie.

Swiss Economic News nr. 4, 1983, p. 13

L.B.

Noi absorberi de raze UV

În Suedia, s-a pus la punct un nou produs Givsorb UV-2, care face o cotitură importantă în domeniul protecției împotriva efectelor dăunătoare ale razelor UV. Givosorb UV-2 prezintă o mare stabilitate termică, combinată cu un punct de topire comparativ scăzut. Produsul aparține unei noi generații de substanțe chimice, care absorb razele UV și nu conțin benzofenonă, benzotriazol și produse metalice; prezintă în schimb fotostabilitate excelentă și oferă o protecție foarte bună împotriva efectelor dăunătoare ale razelor UV-A și UV-B. Noul absorber poate fi utilizat într-un domeniu larg de produse, cum sînt, de exemplu, policarbonații, polistirenul, polietilena, poliuretanii termoplastici, rășinile siliconice, vopselele, textilele etc.

Swiss Economic News, nr. 4, 1983, p. 13

L.B.

Căptușirea cu cauciuc a instalațiilor la fabricarea acidului fosforic

Deși căptușirea cu cauciuc a instalațiilor este un procedeu de protecție foarte vechi, s-au făcut progrese considerabile atît în ceea ce privește materialele utilizate, cît și metodele de aplicare. În cele mai multe procese-standard, căptușirea cu cauciuc este soluția cea mai eficace și din punctul de vedere al prețului de cost, cu toate că au apărut pe piață multe alte materiale înlocuitoare.
Căptușirea cu cauciuc prezintă o serie de avantaje față de alte materiale. În comparație cu foile de plastic, se poate aplica ușor și se leagă la suport, deoarece materialul nevulcanizat este moale și pliabil. Spre deosebire de alte acoperiri cu pelicule subțiri, acoperirile cu cauciuc nu au pori și nu prezintă dificultatea de a rămîne porțiuni neaderate.
Acoperirile cu cauciuc au un grad mare de rezistență chimică, care este egală sau mai bună decît multe materiale plastice sau rășini.
Materialele plastice rigide au caracteristici termice slabe, în special dacă se consideră coeficienții de expansiune diferențială ai căptușelilor sau substratelor. Punerea la punct a căptușelilor autovulcanizabile a făcut mai simplă căptușirea vaselor foarte mari, unde vulcanizarea cu abur sau apă fiartă este dificilă sau impracticabilă.
Polimerii utilizați în mod normal pentru căptușirea cu cauciuc sînt cauciucul natural, policloroprenul (Neoprenul), etilena—propilena—diena monomer (EPD/M) polietilena clorosulfonată (Hypalon) și cauciucul acrilonitrilic. Polimerii — elastomeri sînt foarte rezistenți la acid fosforic și la produsele sale secundare și, de aceea, aceste căptușeli sînt utilizate în industria de îngrășăminte. Un alt avantaj al acestor căptușeli este rezistența la abraziune datorată cantităților mari de ghips.

Împreună cu polimerii și agenții de vulcanizare, compușii de căptușire cu cauciuc mai conțin și umpluturi inerte, cum sînt: negru de fum, barita (sulfat de bariu natural) sau silicați. Acestea reduc gomflarea căptușelilor în condiții de coroziune severe.

Phosphorus and Potassium, nr. 126, iul-aug. 1983, p. 33

L.B.

Un nou procedeu pentru fabricarea 1-fenilalaninei

Creșterea consumului de aspartam, folosit ca agent de îndulcire, în locul zaharinei, mai ales în băuturile răcoritoare, a generat noi studii pentru obținerea acestuia la costuri mai mici, întrucît, în prezent, prețul lui este prea ridicat ca să permită o largă utilizare. Principalul și, totodată, cel mai scump component al aspartamului este 1-fenilalanina, care, în S.U.A., poate fi produsă la un preț de 50—55 $/kg, în timp ce, în Japonia, se realizează la 25 $/kg. În prezent 1-fenilalanina se poate produce prin sinteză chimică, prin metode enzimatice sau prin fermentație. Compania nord-americană Eldib a pus la punct, recent, un nou procedeu, care folosește metode biotehnologice, precum și utilizarea unor membrane, și care, se afirmă, că permite obținerea 1-fenilalaninei, pe piața S.U.A., la un preț de 25—30 $/kg.

În prezent, majoritatea producției de 1-fenilalaninei se realizează, în Japonia, prin fermentație, principalele companii producătoare fiind Ajinomoto, Kyowa și Tanabe.

În Europa, compania italiană Enichimica realizează 1-fenilalanina, sub formă de ester metilic, la Ravenna, prin hidrogenarea stereospecifică a benzaldehidei, iar compania de medicamente italiană Pierrel, în colaborare cu compania nord-americană de biotehnologie Genex, a pus la punct un procedeu enzimatic, pentru realizarea acestui aminoacid.

Din analiza comparativă a procedeelor existente au rezultat următoarele:

— producția 1-fenilalaninei, prin fermentație, este costisitoare, datorită faptului că microorganismul folosit are o creștere limitată, generată de alți metaboliți rezultați în proces;

— producția acestui aminoacid, prin sinteză, este costisitoare, datorită faptului că fenilalanina rezultată este racemică și separarea izomerului l- de izomerul d- este costisitoare.

Compania Eldib afirmă că metoda elaborată de ea, folosind o tehnologie în care s-au introdus mutații genetice în microorganismul utilizat, astfel încît concentrația în aminoacid să crească, permite reducerea costurilor acestuia. În Anglia, unde aspartamul este, de asemenea, solicitat, utilizarea acestuia este încă limitată, deși, în comparație cu zaharina, nu lasă, după consum, gustul amar, specific zaharinei. Principalele cauze care limitează, pentru moment, extinderea utilizării aspartanului sînt costurile mai mari față de zaharină, precum și instabilitatea termică. Între timp, însă, compania britanică Searle a anunțat realizarea unui aspartam, stabil din punct de vedere termic, care poate fi utilizat și la prepararea de alimente în cuptor. Ca urmare, în ultimele șase luni, consumul de aspartam a crescut spectaculos. Compania vest-germană Hoechst a lansat un alt înlocuitor al zaharinei și anume acesulfamul K, la care speră că, numai pe piața vest-germană, consumul anual va depăși 1 000 t, din care, circa 25% se prevede a fi utilizat la prepararea băuturilor răcoritoare.

Din punct de vedere al puterii de îndulcire, acesulfamul K este comparabil cu aspartamul, ambele fiind de circa 200 ori mai dulci decît zahărul, dar prezintă, în comparație cu acesta din urmă, avantajul unei bune stabilități termice. Pentru moment, însă, acesulfamul nu a fost încă autorizat în tot atîtea țări ca aspartamul, care a fost acceptat în S.U.A., Canada și în majoritatea țărilor vest-europene.

Din punctul de vedere al prețului, care va continua să constituie un argument major în lansarea noilor produse, acestea se vindeau, în 1983 cu următoarele prețuri pe piața britanică:

Zaharina, 5,6 lire/kg
Acesulfamul, 15 lire/kg
Aspartamul, 40 lire/kg

Datorită faptului că majoritatea instalațiilor existente în prezent în lume sînt de capacități mici (sub 450 t/an) prețurile menționate pentru cei doi înlocuitori ai zaharinei conțin rezerve mari ce pot fi reduse dacă actualele tehnologii continuă să se îmbunătățească și să fie aplicate în instalații de capacități mari, în procese continue, așa încît aceste prețuri nu pot constitui, pentru moment, un element principal de decizie.

ECN 1 091/1983

M.L.

O nouă tehnologie de obținere a metanolului

Compania vest-germană Uhde oferă o tehnologie îmbunătățită de obținere a metanolului din gaz metan, la care, ca principal avantaj se reduce consumul energetic la 7 Gcal/t. În fapt, noua tehnologie constă din asimilarea celor mai bune tehnologii existente la fiecare fază de fabricație. În acest sens, s-a ales pentru această nouă tehnologie reformarea cu vapori, pusă la punct de compania Uhde, procedeul I.C.I. de joasă presiune, pentru sinteza metanolului, și procedeul de distilare Hoechst-Uhde, pentru separarea produsului finit. Cele mai mari economii de energie se realizează la distilare. Procedeul ales asigură, totodată, un grad avansat de separare, randamentul în metanol de calitate AA fiind de 99,6% din metanolul existent în produsul brut. Instalația descrisă poate fi trecută și pe obținerea de metanol combustibil chiar în timpul funcționării și fără un consum suplimentar de energie.

Ca subprodus, la distilare, rezultă numai apă, care se recirculă în instalație, așa încît singurul produs rezultat din instalație este metanolul.

Tendința obținerii metanolului la costuri cît mai mici și în cantități cît mai mari, în vederea folosirii lui ca adaos la benzine, a căpătat, în ultimii ani, noi dimensiuni.

Un exemplu ilustrativ al acestor direcții de dezvoltare îl constituie decizia primăriei orașului San Diego, din California, de a-și completa actualele instalații de epurare a apelor reziduale municipale cu o instalație de metanol, care să valorifice gazul metan rezultat din procesele de epurare, la metanol. Conform studiilor făcute, prin prelucrarea gazelor reziduale la metanol se va realiza o producție de 2,7 mil. l.metanol, anual, la un cost similar cu cel al benzinei.

Dar metanolul, din punctul de vedere al costurilor, este concurat nu numai de benzină, ci și de etanol, chiar și în țările industrializate.

Astfel, pentru a reduce presiunea prețurilor de pe piața produselor agricole, în R. F. Germania, fabricile de zahăr au cerut guvernului permisiunea de a se introduce, ca adaos la benzine, 5% etanol, situație în care numai prin prelucrarea borhotului de sfeclă s-ar putea asigura o producție de 1 mil. t. anual care să permită o reducere corespunzătoare a importului de țiței. Dacă la aceasta se mai adaugă și valorificarea prin fermentație alcoolică a deșeurilor vegetale provenite de la alte culturi (cereale, cartofi etc.) cantitățile de etanol produse vor fi mult mai mari. Întrucît guvernul vest-german este intens preocupat de abandonarea folosirii plumbtetraetilului, ca antidetonant, precum și de îmbunătățirea calității gazelor de eșapament, în vederea reducerii poluării atmosferei, propunerile fabricilor de zahăr pot constitui una din căile de rezolvare a acestui obiectiv.

ECN 1091/1983

M.L.

Un nou separator continuu prin electroforeză

Laboratoarele Harwell, din Anglia, au realizat un nou separator continuu electroforetic, destinat izolării, pe scară industrială, a produselor biologice.

Autorii acestui utilaj apreciază că el va fi larg utilizat în purificarea unor medicamente costisitoare, în separarea celulelor sanguine de plasmă și în biotehnologie. Utilajul menționat are un debit de 2,4 l/oră, din care poate separa simultan pînă la 29 de fracțiuni, în condiții extrem de blînde, din punct de vedere mecanic, chimic și termic așa încît este indicat la separarea unor produse biologice foarte sensibile, sepa-

rarea avînd loc cu pierderi minime de activitate biologică.
Separatorul menționat oferă noi posibilități de separare industrială și de purificare a unor macromolecule biologice, a celulelor organice și a ionilor. O utilizare deosebită o constituie separarea cu ajutorul acestui aparat a factorului antihemofilic VIII, cu randamente superioare și cu un grad de puritate mai avansat decît cel obținut prin procedeele convenționale de precipitare. Aparatele convenționale de electroforeză, care se bazează pe viteza de migrare diferită a particulelor cu structuri diferite, într-un cîmp electric, s-au ciocnit, la trecerea la fază industrială, de dificultatea întîmpinată de turbulență, care reamestecă particulele separate.

La noul separator electroforetic continuu, această dificultate a fost înlăturată prin realizarea unui sistem rotativ, care stabilizează curgerea laminară a soluției purtătoare, în care produsul care a migrat este injectat sub forma unui film subțire. Această curgere laminară a soluției purtătoare asigură o separare de înaltă eficiență.

ECN 1091/1983

M.L.

Extinderea utilizării instalațiilor de electroliză cu membrane schimbătoare de ioni

Una din țările industrializate cele mai afectate de criza mondială a energiei, deoarece este total lipsită de resurse proprii de hidrocarburi, este Japonia, care, pînă acum un deceniu, folosea, ca resursă energetică, și în centralele termoelectrice, cu prioritate, hidrocarburile. Creșterea prețului acestora a generat dezafectarea a numeroase instalații petrochimice, de îngrășăminte precum și printre altele, trecerea industriei cimentului pe cărbuni.
Pe linia reducerii, în continuare, a consumului de energie electrică, două instalații de electroliză cu diafragmă, una aparținînd companiei Toyo Soda și cealaltă aparținînd companiei Tokuyama Soda, și-au înlocuit celulele cu diafragmă cu celule cu membrane schimbătoare de ioni, folosind membranele companiei Du Pont. Această măsură a fost luată, în ultimele luni, și în alte țări, tot în vederea reducerii consumurilor energetice, la fabricarea clorului și a sodei caustice.

ECN 1091/1983

M.L.

•cooperare-dezvoltare

În U.R.S.S., la Cherepoveț, a intrat în funcțiune în ultimul timp o instalație de acid fosforic cu o capacitate de 330 000 t/an P_2O_5, care utilizează procedeul cu dihidrat al Société Chimique Prayon-Rupel. O nouă instalație de acid sulfuric bazată pe pirită, cu o capacitate de 360 000 t/an, va alimenta instalația de acid fosforic și, de asemenea, instalația de superfosfat triplu, cu o capacitate de 520 000 t/an P_2O_5. Intrarea în funcțiune a celor două instalații de acizi va duce la o capacitate totală de acid sulfuric la Cherepoveț de peste 2 mil. t/an, iar de acid fosforic, de 765 000 t/an P_2O_5.

Sulphur, nr. 167, iul.-aug. 1983, p. 20

L.B.

O instalație pentru granularea superfosfatului simplu, cu o capacitate de 56 000 t/an P_2O_5, se va construi în R. P. Ungară, la Peremarton. Construcția va începe în acest an și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1985. Costul total al instalației va fi de 280 mil. forinți.

Phosphorus and Potassium nr. 126 iul.-aug. 1983, p. 12

L. B.

În S.U.A., la Natrium, va intra în funcțiune în acest an o nouă instalație de hipoclorit de calciu a societății PPG Industries. Această instalație, în valoare de mai multe milioane dolari, va face să crească capacitatea de hipoclorit de calciu a societății la 90 t/zi. Hipocloritul de calciu se utilizează pentru dezinfectarea bazinelor de înot, și a apei în general etc.

ECN, nr. 1082, mai 1983, p. 26

L.B.

Societatea Shell Chemical Company din S.U.A. va cheltui aproximativ 10 mil. dolari pentru mărirea capacității de distilare și a dispozitivelor de transport și îmbunătățirea eficienței la instalațiile de la Geismar. Noua construcție va avea o capacitate de distilare în exces de 68 000 t/an pentru alfa-olefine în domeniul C_6-C_{10}. De asemenea, va crește capacitatea de distilare pentru producerea alfa-olefinelor $C_{12}-C_{18}$ utilizate la detergenți.

ECN, nr. 1091, iul. 1983, p. 22

L. B.

Societatea Neste Oy din Finlanda a prevăzut construirea unor instalații pentru producerea polietilenei liniare de densitate joasă și a butenei-1. Instalația de polietilenă va avea, probabil, o capacitate de 100 000 t/an și va fi construită în 1—2 ani. Instalația de butenă-1, care necesită investiții mai mici, va putea furniza materie primă pentru fabricarea polietilenei liniare de joasă densitate.

ECN nr. 1089, iul. 1983, p. 21

L.B.

În Egipt, societățile Toyo Engineering și Marubeni din Japonia vor construi o instalație pentru producerea clorului, care va avea o capacitate de 60 000 t/an, putînd fi extinsă pînă la 75 000 t/an. Instalația va face parte dintr-un complex integrat de clor/VCM/PVC. Pe lîngă clor, instalația va mai produce 66 000 t/an sodă caustică, precum și acid clorhidric.

ECN nr. 1088, iun. 1983, p. 18

L.B.

În Peru, la Bayovar, va începe în acest an construcția unui complex de îngrășăminte care va produce amoniac, acid fosforic, DAP, TSP și alte îngrășăminte. Ele vor utiliza zăcămintele locale de rocă fosfatică.

Phosphorus and Potassium nr. 126, iul.-aug. 1983, p. 12

L.B.

Un nou complex de îngrășăminte se va construi în Nigeria, la Onne, și este prevăzut să coste pînă la 700 mil. dolari. Complexul va produce 272 000 t/an N amoniac, 228 000 t/an N uree și 330 000 t/an îngrășăminte complexe. Instalațiile vor intra în funcțiune în anul 1986 și materia primă de bază va fi gazul natural.

Phosphorus and Potassium nr. 126, iul.-aug. 1983, p. 12

L. B.

Societatea John Brown Engineers and Constructors Inc. a încheiat un contract cu societatea Kaneka Texas Corporation pentru construirea unei instalații, pentru producere a rășinilor MBS (metacrilat de metil—butadienă—stiren), în valoare de 20 mil. dolari la Bayport, Texas.
Instalația va fi dată în funcțiune în acest an, avînd o capacitate inițială de 12 000 t/an.

ECN nr. 1075, mart. 1983, p. 22

L.B.

În Belgia, la Antwerp, societatea BP Chemicals International va construi o instalație pentru producerea poliolilor, care va avea o capacitate de 40 000 t/an și va fi legată de instalațiile existente de polioli și de polialchilenglicoli, precum și de posibilitățile de amestecare și depozitare. Instalația va intra în funcțiune în acest an și va utiliza tehnologia pusă la punct de Union Carbide Corporation.

ECN nr. 1075, mart. 1983, p. 26

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Metodele moderne ale studierii structurii moleculare. Cîteva metode spectroscopice neliniare ale studierii moleculei, 1 şi 2. În cele două articole, autorii prezintă o trecere în revistă a principalelor fenomene constituind bazele spectroscopiei neliniare. În partea I se discută dependenţa performanţei radiaţiei laser de pierderile rezonatorului, absorbţia bifotonică şi difuziunea hiper-Rayleigh şi hiper-Raman. În partea a II-a se prezintă difuziunea Raman de rezonanţă, difuziunea Raman forţată şi difuziunea Raman anti-Stokes coerentă. Autorii caută în toate cazurile să prezinte, pe de o parte, posibilităţile de utilizare, iar pe de altă parte, dispozitivele de măsurare.

PINTÉR, F., GÁTI, L., şi VIZE, L., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 8, aug. 1983, p. 366—373, nr. 9, sept. 1983, p. 417—425.

A. W.

Cercetarea reacţiei dintre componente în sistemul $B_2O_3-MoO_3$. Oxidul boric, B_2O_3, se foloseşte pentru modificarea catalizatorilor pe bază de MoO_3 folosiţi în procesele de hidrogenare şi oxidare. În vederea producerii unor catalizatori cu caracteristici superioare, s-a cercetat sistemul $B_2O_3-MoO_3$. Probele s-au preparat prin amestecarea soluţiilor saturate de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 6H_2O$ şi H_3BO_3 urmată de evaporare, uscare şi tratare termică la temperaturi pînă la 800°C. S-a stabilit că la temperaturi de 250—430°C are loc formarea unor clasteri, care conţin de la cîteva pînă la cîteva sute de ioni Mo^{6+}, reuniţi prin punţi Mo-O-Mo. Compuşii de tip claster se găsesc în sistem sub formă de incluziuni în masa sticloasă de B_2O_3.

VOROBIEV, V. N., AGZAMHODIJAEVA, D. R., RAZIKOV, K. H. şi ABIDOVA, M. F., J. Neorg. Him., **28**, nr. 9, sept. 1983, p. 2201—2206.

G. G.

Tehnică de calcul iterativ pentru tensiunile superficiale. Se prezintă un mod de calcul al tensiunilor superficiale ale amestecurilor de neelectroliţi organici cu diferenţe mari de polaritate. Eroarea medie este de 1%. S-a folosit tehnica iterativă a lui Newton-Raphson pentru rezolvarea ecuaţiilor Butler implicite, referitoare la concentraţiile superficiale, combinată cu o aproximare mai bună a densităţii superficiale a componentelor pure într-un model de suprafaţă anizotrop. S-a încercat aplicarea aceleiaşi tehnici la sisteme apoase. Se constată anumite diferenţe mai importante între valorile calculate şi cele măsurate pentru sisteme apoase binare. Se sugerează că aceste diferenţe se datoresc unui comportament neideal între suprafaţă şi volumul soluţiei.

GOLDSACK, D. E. şi WHITE, B. R., Can. J. Chem., **61**, nr. 8, aug. 1983, p. 1725—1729.

T. S.

Studiul interacţiunilor volumetrice dintre ciclohexanonă şi diferite hidrocarburi alifatice. Utilizînd date experimentale precise de densitate, s-au determinat excesele de volum de amestecare V^E pentru amestecuri binare de ciclohexanonă cu *n*-hexan, *n*-heptan, *n*-decan, *n*-dodecan, *n*-tetradecan şi *n*-hexadecan, la 25°C. S-a discutat semnul şi ordinul de mărime al lui V^E în funcţie de forţele de interacţiune contrare, prezente în amestecurile binare. De asemenea s-au obţinut excesele de volum ale amestecurilor de concentraţie echimoleculară $\left(V^E_{0,5}\right)$. S-a încercat interpretarea $\left(V^E_{0,5}\right)$ în funcţie de dimensiunea şi polaritatea moleculelor constituente. Nu s-a putut face separarea celor două efecte, dar s-a găsit o relaţie liniară bună între $\left(V^F_{0,5}\right)$ şi parametrii de solubilitate.

CHAWLA, B. ş.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 7., iul. 1983, p. 1647—1650.

T. S.

Simularea teoretică a transportului ionic printr-un canal transmembranic. Modelul cu două poziţii propus de Urry pentru conducţia ionică printr-un canal de gramicidină A a fost confirmat prin calcule teoretice cu ajutorul unei metode pusă la punct în laboratorul autorilor şi care furnizează profilul energetic potenţial al ionului de-a lungul canalului. Rezultatele preliminare arată că închiderea porilor ar putea începe prin rearanjarea spaţială a catenei terminale—HN—CH, sub influenţa ionului existent în canal.

FRAGA, S. şi NILAR, S.H.M., Can. J. Biochem. Cell. Biol., **61**, nr. 8, aug. 1983 p. 856—859.

A. W.

Echilibrul de adsorbţie al unor amestecuri binare de *n*-butene izomere şi *n*-butan pe un zeolit NaX. Cercetările autorilor au arătat că diferitele hidrocarburi C_4 se leagă diferenţiat de cationii din golurile structurale ale unor zeoliţi sintetici. Deoarece, însă, determinările experimentale ale echilibrelor de adsorbţie ale unor amestecuri binare de asemenea hidrocarburi sînt anevoioase şi necesită timp, diferiţi cercetători au încercat, pe căi diverse, să calculeze proprietăţile de adsorbţie ale unor amestecuri din datele de adsorbţie ale componentelor în parte. În prezenta lucrare, autorii au studiat aplicabilitatea conceptului, modificat de Bering, Myers şi Serpinski, referitor la un amestec adsorbit ideal, la adsorbţia unor amestecuri de *n*-butan — *n*-butenă şi *n*-butenă — *n*-butenă pe un zeolit sintetic NaX. (S-a folosit un zeolit cu raportul Si/Al de 1,82.) Izotermele de adsorbţie au fost măsurate cu o aparatură gravimetrică la 30°C, într-un domeniu de presiuni de la 2,3 Pa la 100 KPa. Valorile obţinute pe cale experimentală au fost concordante cu cele calculate. Coeficienţii de activitate au fost calculaţi cu ajutorul parametrilor sistemului de echilibru al metodei incrementale UNIFAC. Cercetările cu privire la adsorbţia unor amestecuri în condiţii dinamice au arătat că amestecurile binare de hidrocarburi C_4 pot fi separate pe zeoliţi X. În modul acesta este posibil să se găsească corelaţii între date de echilibru, stabilite în condiţii statistice, şi date de adsorbţie de amestecuri în condiţii dinamice.

HARLFINGER, R., HOPPACH, D., QUASCHIK, U. şi QUITZSCH, K., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 8, aug. 1983, p. 413—417.

E. B.

Variaţia stabilităţii şi a capacităţii de adsorbţie a silicei coloidale în cazul modificării suprafeţei acesteia cu oxid de aluminiu. S-a cercetat adsorbţia unei serii de ioni al metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi neferoase, care hidrolizează (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}) pe dioxid de siliciu coloidal, modificat cu oxid de aluminiu, în prezenţa unor electroliţi (soluţii de NaOH şi HCl). S-a stabilit că modificarea suprafeţei gelurilor coloidale de SiO_2 cu Al_2O_3 duce la creşterea aciditătii grupelor de la suprafaţă şi la mărirea capacităţii de adsorbţie a gelului, ceea ce la rîndul său provoacă scăderea stabilităţii gelurilor în raport cu soluţiile de electroliţi.

DRAGALOVA, E. K., NAZAROV, V. V. şi FROLOV, I. G., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 7, iul. 1983, p. 826—830.

G. G.

Studiu termodinamic al penetrării unui monostrat de acid pentadecanoic de către clorură de dodecilamoniu. Deoarece un monostrat penetrat este un monostrat format din molecule generatoare de peliculă şi molecule penetrate, este important din punct de vedere fizico-chimic să fie lămurită penetrarea monostratului. În studiul lor, autorii au măsurat tensiunea superficială a unui monostrat de acid pentadecanoic penetrat de clorură de dodecilamoniu şi au evaluat cantitatea termodinamică de penetraţie cu ajutorul unor ecuaţii termodinamice. S-a stabilit că densitatea, entropia şi energia la suprafaţă descresc cu creşterea concentraţiei substanţei generatoare de peliculă. Penetrarea monostratului sistemului este cauzată de descreşterea energiei de penetrare a monostratului, care compensează descreşterea entropiei de penetrare.

HAYAMI, Y., ARATONO, M., URYU, S., MOTOMURA, K. şi MATUURA, R., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 7, iul. 1983, p. 1950—1953.

E. B.

Utilizarea electrozilor ion-selectivi pentru determinarea coeficienților de activitate medii. S-au folosit măsurători ale forței electromotrice (fem) a unor celule fără joncțiune lichidă, pentru a lămuri factorii care influențează precizia coeficienților de activitate medii determinați cu electrozi ion-selectivi. Pentru aceste studii, drept compuși-model au servit $NaNO_3$, KNO_3 și $Ca(NO_3)_2$. Coeficienții lor de activitate în soluție apoasă la 25°C au fost determinați atît în soluții diluate, cît și la molalități de pînă la 2—4 mol. kg^{-1}, utilizînd electrozi sensibili la Na^+, K^+, Ca^{2+} și NO_3^- și diferite metode de evaluare acceptate. Rezultatele au fost comparate cu datele din literatură privind aceste săruri. Deoarece aceste metode implică o extrapolare, iar panta curbei de calibrare a celulelor conținînd electrozi ion-selectivi adesea nu are valoarea teoretică, rezultatele nu pot prezenta încredere decît accidental. De aceea, autorii au elaborat o metodă de regresie neliniară, mai generală decît cea de pînă acum, cu luarea în considerație a ecuației Debye-Hückel lărgite. Prin calcule bazate pe date experimentale și simulate, ei au pus în evidență faptul că, pînă și în cazul unor curbe de calibrare a celulei strict lineare, valori certe pentru coeficienții de activitate se pot obține, chiar și prin această metodă, numai atunci cînd erorile accidentale nu depășesc ±0,5 mV. Pe de altă parte, dacă răspunsurile de electrozi se abat chiar într-o foarte mică măsură de la linearitate, electrozii ion-selectivi nu sînt deloc indicați pentru determinarea coeficienților de activitate medii cu o precizie satisfăcătoare.

PUNGOR, E., HRABÉCZY-PALL, A., LINDNER, E., GRATZL, M. și BATES, R. G., Magy. Kém. Folyoirat, **89**, nr. 8, aug. 1983, p. 337—345.
A. W.

Dizolvarea anodului de cupru în soluții slab clorurate. S-a studiat dizolvarea anodului de cupru în soluții apoase de LiCl de concentrație 0,005—0,1 M, la pH = 4. În zona de dizolvare activă, valența de dizolvare are valoarea 1 pentru concentrații cuprinsă între 0,03 M și 0,1 M, iar pentru concentrații sub 0,03 M, are valoarea cuprinsă între 1 și 2. Etapa determinantă pentru viteza de dizolvare este atribuită difuziunii ionului $CuCl_2^-$ în soluție la tensiunea cea mai scăzută. Ordinul de reacție în raport cu ionii Cl^- este 1 pentru tensiuni apropiate de valoarea potențialului reversibil ($E_{Cu/CuCl}$) al reacției $Cu + Cl^- = CuCl + 1\bar{e}$, sugerînd că difuziunea ionilor Cl^- în soluție tinde de asemenea să devină o treaptă determinantă cînd potențialul se apropie de valoarea lui $E_{Cu/CuCl}$. Clorura de cupru (I) apare cînd potențialul atinge valoarea lui $E_{Cu/CuCl}$ și în acest caz curbele de polarizare prezintă două maxime. Înălțimea celor două picuri este explicată admițînd difuziunea ionilor Cl^- în soluție ca etapa cea mai lentă.

BROSSARD, R. L., Can. J. Chem., **61**, nr. 9, sept. 1983, p. 2022—2028.
T. S.

Instabilitatea cinetică a hidrocarburilor aromatice nebenzenice. Dacă un sistem conjugat ciclic are o mare energie de rezonanță pozitivă, el este considerat termodinamic stabil și aromatic. Aromaticitatea este datorată în întregime stabilizării prin conjugare ciclică. Pe baza experiențelor avute, autorul consideră că stabilitatea termică și cea aparentă ale unui sistem conjugat ciclic sînt strîns legate între ele. Aceasta implică faptul că un compus termodinamic stabil are de obicei și o mare stabilitate cinetică. În studiu se examinează stabilitatea cinetică a unor hidrocarburi aromatice tipice în legătură cu aromaticitatea lor. Se arată că stabilitatea termodinamică și cea cinetică nu apar totdeauna în cazul hidrocarburilor aromatice nebenzenice și că există hidrocarburi aromatice nestabile datorită unei mari reactivități față de anumite tipuri de reactanți. În acest scop au fost stabiliți doi indici de reactivitate, și anume energia de localizare și superdelocalizabilitatea, pentru 42 de hidrocarburi conjugate, și comparați cu cei definiți pentru structurile lor de referință olefinice. S-a găsit că reactivitatea chimică a unor atomi de carbon constituenți poate întrece deseori stabilizarea aromatică a unui întreg sistem conjugat. Există hidrocarburi aromatice nebenzenice cu atomi de carbon reactivi care sînt olefinice ca reactivitate; deci sînt compuși aromatici nestabili.

AIHARA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 7, iul. 1983, p. 1935—1943.
E. B.

Cinetica reacției complecșilor de cian cu hipoclorit de sodiu în soluție alcalină diluată. Deși există diferite metode pentru îndepărtarea cianurilor din ape reziduale, studii efectuate în Institutul de Cercetări de la Meinsberg au dovedit că cianurile pot fi cel mai bine determinate amperometric cu hipoclorit de sodiu. În soluție alcalină, reacția se produce, practic momentan, la temperatura camerei, din care cauză parametrii cinetici nu pot fi stabiliți, cu metodele obișnuite. Cianurile de cupru și de nichel se oxidează și ele mai lent decît celelalte cianuri. La metoda produsă de autor pentru analiza cantitativă a complecșilor de cian se ține seamă de alcalinitatea soluției, în sensul care folosește un exces de soluție standard de hipoclorit de sodiu. Hipocloritul nereacționat se titrează apoi potențiometric cu o soluție standard de arsenit. Au fost stabiliți parametrii cinetici ai diferitelor cianuri complexe, ale căror constante de stabilitate au fost corelate cu energiile de activare.

JOSHI, S. N., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 9, sept. 1983, p. 465.
E. B.

Cinetica oxidării oxidului de carbon pe catalizatori cu Co_3O_4. Tehnica curgerii inverse, utilizată anterior pentru măsurarea coeficienților de difuziune a gazelor, studiul reacțiilor simple de ordinul întîi în cataliză eterogenă și a altor procese, a fost extinsă la studiul cineticii unei reacții mai complicate, și anume a oxidării oxidului de carbon pe catalizatori solizi care conțin Co_3O_4. Reactanții sînt lăsați să difuzeze lent în stratul de catalizator și se prelevă probe la diferite intervale de timp inversînd în mod repetat direcția de curgere a gazului eluant dintr-un cromatograf, deplasarea acestuia fiind perpendiculară pe direcția curentului de difuziune. Constantele de viteză calculate în condiții de stare staționară, cu ecuații de viteză de diferite ordine, arată un bun acord pentru ordinul unu, ceea ce se explică presupunînd că se produce o reacție între oxidul de carbon adsorbit și oxigenul rețelei suprafeței. Energiile de activare calculate pe baza variației constantelor de viteză cu temperatura prezintă un minim de 14 kJ/mol, la un conținut de 0,984 mmol Co/g catalizator. Această valoare este mai mică decît cea găsită de alți autori pentru același catalizator și același interval de temperatură.

KARAISKAKIS, G. ș.a, Can. J. Chem., **61**, nr. 8, aug. 1983, p. 1853—1857.
T. S.

Perioadele de inducție la formarea etanului prin piroliza etenei. S-a constatat că piroliza etenei la 750—900 K este dificil de studiat din următoarele cauze: vitezele cresc cu creșterea timpului de reacție, fenomen atribuit autocatalizei; unele dintre produse pot fi obținute prin mai multe căi, cu viteze imposibil de determinat; din mulțimea radicalilor participanți nu poate fi ales radicalul dominant. Lucrarea se axează pe studiul perioadelor de inducție observate la formarea C_2H_6 prin piroliza C_2H_4 la 895 K și 23—78 torr. S-a considerat că aceste perioade de inducție dovedesc evoluția radicalilor către concentrația stării staționare. Relația dintre presiune și perioada de inducție arată că reacțiile de inițiere și întrerupere a lanțului sînt bimoleculare. Luînd constanta de viteză de întrerupere de $1{,}3 \cdot 10^{10} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ și neglijînd autocataliza, s-a găsit pentru constanta de viteză a reacției de inițiere $2C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_5$ valoarea $2{,}3 \cdot 10^4 l \cdot mol^{-1} s^{-1}$. Presupunînd că reacția de întrerupere este dominată de recombinarea și disproporționarea C_2H_5, s-a stabilit valoarea $8 \cdot 10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pentru constanta de viteză a reacției $C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_3$.

MACKENZIE, A. L. ș.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 9, sept. 1983, p. 2033—2036.
T. S.

Studiul catalizatorului SA-1 pentru sinteza amoniacului. Caracteristicile fizice şi activitatea catalitică a catalizatorilor industriali pentru sinteza amoniacului, preparaţi din materiale foarte asemănătoare, dar prin tehnologii deosebite de granulare, sînt diferite. Sînt prezentate proprietăţile fizice, morfologice şi catalitice ale unui catalizator oxidic, SA-1, în formă sferică, ca disc perforat sau în formă neregulată. Catalizatorul sub formă de particule neregulate are o activitate ridicată dar stabilitate mecanică redusă, cu formare excesivă de pulbere. Crusta particulelor sferice îmbunătăţeşte semnificativ rezistenţa mecanică, dar activitatea catalitică este moderată. Particulele de catalizator SA-1-P în formă de disc perforat manifestă şi rezistenţă şi activitate bună.

KARDI, P. ş.a., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 2, 1983, p. 131—138.

T. S.

Metoda politermă de măsurare şi evaluare pentru determinarea activităţii catalizatorului de sinteză a amoniacului. În cazul reacţiilor catalitice eterogene la mare presiune şi cu un efect termic considerabil, determinările de activitate sînt efectuate pe probe de catalizator cu volumul mic, de obicei diluate cu un material inert, pentru a asigura în modul acesta condiţii aproape izoterme. În prezentul articol se prezintă o metodă politermă de măsurare şi evaluare elaborată pentru determinarea catalizatorului folosit la sinteza amoniacului. Metoda redată poate fi utilizată la toate acele reacţii catalitice în fază gazoasă realizate într-un reactor tubular integral, cu condiţii de curgere ideale, pentru care se cunosc forma şi relaţia funcţională a parametrilor ecuaţiei cinetice ce urmează a fi aplicată.

SCHOLTZ, J., SZABO, J. şi EGYHAZY, T., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 9, sept. 1983, p. 382—389.

A. W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea conţinutului de fier (II) în pigmenţi de oxizi de fier. Conţinutul de fier (II) este o caracteristică importantă pentru pigmenţii coloraţi de oxizi de fier şi pigmenţii magnetici de oxizi de fier. În lucrările publicate referitoare la determinarea fierului (II) în oxizi de fier nu se ţine seamă, însă, de influenţa carbonului asupra determinării. Premisa pentru determinarea fierului (II) este o dezagregare care să aibă loc fără modificarea valenţei fierului. La determinarea fierului (II) în pigmenţi de oxizi de fier, după DIN 55913, se obţin valori mai mari la probele care conţin carbon. Aceste valori sînt cu atît mai mari cu cît probele conţin mai mult carbon. Autorii propun o metodă de determinare a fierului (II) în pigmenţi coloraţi şi magnetici pe bază de oxizi de fier. Metoda poate fi aplicată la pigmenţi care conţin carbon. Ea se caracterizează printr-un necesar redus de aparatură şi timp. Principiul metodei consta în dezagregarea probei cu un amestec de acid fosforic şi acid sulfuric, în mediu de azot, şi titrarea soluţiei obţinute cu o soluţie de permanganat de potasiu, în prezenţa unei soluţii sulfurice de feroină drept indicator. Avantajul folosirii amestecului de acizi este o solubilizare rapidă a pigmenţilor. Dezagregarea cu acid clorhidric duce la valori similare celor obţinute la dezagregarea cu amestecul de acizi, dar virarea culorii indicatorului este greu de observat. Dezagregarea cu acid fosforic 85% greutate dă valori mai mici pentru conţinutul de FeO, iar dezagregarea cu acid sulfuric 1:1, la valori mai mari.

DORNEMANN, A. şi KOTHEN, K. H., Farbe Lack, **89**, nr. 11, noiem. 1983, p. 844—847.

E. B.

Carbonul organic solubilizat în testul de degradare biologic. Ca un criteriu analitic cu utilizări multilaterale şi uşor de determinat, carbonul organic solubilizat a dobîndit pe plan internaţional o mare importanţă. El permite, de regulă, indicarea adevăratei degradări a compuşilor organici solubili în apă într-un mod lipsit de echivoc, adică numai pe baza „degradării primare". Îngrădirile le constituie solubilitatea prea mică în apă, volatilitatea sau o toxicitate bacteriană foarte puternică. Aplicarea acestui criteriu la agenţi tensioactivi şi alte componente organice ale detergenţilor nu ridică, de cele mai multe ori, probleme experimentale. Evaluarea degradabilităţii prin acest criteriu dă, în cazul unor grupe de agenţi tensioactivi, rezultate diferite, în funcţie de condiţiile experimentale, în raport cu alte teste, în timp ce pentru cîteva clase de substanţe, ca alchilsulfaţii şi alchiletoxilaţii, rezultatele nu diferă mult. O deosebită importanţă va avea analitica carbonului organic solubilizat pentru viitoarele elaborări de compuşi tensioactivi şi de alte adaosuri organice la detergenţi.

SCHEFER, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, nr. 15, 22 sept. 1983, p. 423—425.

A. W.

Analiza prin extracţie şi absorbţie a aliajelor pe bază de cupru. S-a pus la punct o nouă metodă de analiză a aliajelor de cupru, bazată pe extracţia cantităţilor mici de plumb, fier, zinc, nichel, cobalt şi mangan, urmată de determinarea lor cantitativă prin absorbţie atomică. Drept reactiv de extracţie se foloseşte un amestec de 1 M acid capronic şi 0,5 M benzilamină, în cloroform. Determinarea prin absorbţie atomică a elementelor însoţitoare s-a făcut folosind o flacără de propan-butan-aer.

IŞCENKO, V. B., PILIPIUK, I. S., PIATNIŢKI, I. V. şi SUHAN, V. V., Ucr. Him. J., **49**, nr. 9, sept. 1983, p. 960—964.

G. G.

Extracţia şi determinarea fotometrică a plumbului cu violet de etil. S-a cercetat reacţiile de complexare şi de extracţie ale plumbului cu ionii iodură şi cu violet de etil. S-a stabilit că extracţia complexului are loc cu randamente descrescătoare în următoarea serie de solvenţi organici: benzen > toluen > xilen > etilbenzen > butilbenzen. Maximum de absorbţie are loc în domeniul $\lambda = 607-618$ nm. A fost pusă la punct metoda de determinare analitică a plumbului, caracterizată printr-o selectivitate ridicată.

KIS, P. P., BAZEL, I. R. şi BALOG, I. S., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 9, sept. 1983, p. 1060—1063.

G. G.

Determinarea compuşilor anorganici din cărbunii fosili. Compuşii anorganici majori, minori sau prezenţi în urme în cărbunii fosili au fost studiaţi cu ajutorul unei metode directe care necesită ca etapă unică de manipulare a cărbunelui comprimarea acestuia în discuri. Metoda se bazează pe spectrometria de fluorescenţă de raze X cuplată cu utilizarea ecuaţiilor teoretice care corelează intensitatea semnalului analitic al unui element cu concentraţia sa. Aceste ecuaţii, prin coeficienţii α, ţin seama de efectele matricei. Metoda a fost verificată pe cărbuni fosili de diverse proveniente mineralogice şi s-a găsit a fi independentă de matricea anorganică sau organică. Precizia rezultatelor este de acelaşi ordin de mărime cu cea atinsă de spectrometria de absorbţie atomică, necesitînd manipularea unor cantităţi reduse de probe şi reducînd durata analizelor.

FARNE, G. ş.a. Riv. dei Comb., 37, nr. 4—5, apr.-mai 1983, p. 105—118.

T.S.

Determinarea pe bază de chemiluminiscenţă a aurului cu ajutorul siloxenului. S-a stabilit că reacţia soluţiei de $HAuCl_4$ cu siloxenul este însoţită de o chemiluminiscenţă puternică, a cărei intensitate este proporţională cu concentraţia ionului tetraclorurat. Condiţiile optime pentru reacţie sînt în soluţii de 0,5—1 M de HNO_3 sau HCl, cu un adaos de 0,005—0,05 g silioxen. Limita de determinare a aurului este de 0,01 mg în 2 ml soluţie. Determinarea nu este deranjată de prezenţa în cantităţi de 100 ori mai mari de ioni Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{+3}, Bi^{3+}, Al^{3+}. Eroarea relativă a determinării este de $\pm$ 10%.

GRIGORENKO, F. F., DUBOVENKO, L. I. şi STEŢKOVICI, L. A., Ucr. Him. J., **49**, nr. 9, sept. 1983, p. 964—967.

G.G.

Sarcini analitice speciale la cercetarea formulărilor pentru protecţia plantelor. La analiza substanţelor active şi a formulărilor de pesticide tehnice, cerinţa actuală este cunoaşterea impurităţilor. Conform normelor din R. P. Ungaria, dacă ingredientul activ tehnic conţine impurităţi sau produse de descompunere toxice sau fitotoxice, acestea trebuie determinate calitativ şi cantitativ, în mod independent de concentraţia lor. Această sarcină reclamă, în numeroase cazuri, analiza unor substanţe prezente în concentraţii extrem de mici, însemnînd, în practică, utilizarea unor procedee de analitică a reziduurilor confirmate în analiza pesticidelor şi aplicate la o scară generală şi pentru analiza ingredienţilor activi şi a formulărilor. În vederea ilustrării problemei, autorul prezintă posibilităţile de analiză a etilentiocarbamidei şi a 2,3,7,8-tetraclordibenzodioxinei.

PFEIFER, GY., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 8, aug. 1983, p. 333—337.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea unui complex între un molibdat şi roşu de alizarină S. Formarea unui complex între un molibdat şi roşu de alizarină S (sarea de sodiu a acidului 9,10-dihidro-3,4-dihidroxi-9,10-dioxo-2-antracensulfonic) este folosită pentru determinarea colorimetrică a molibdeniului. Autorii au investigat şi au determinat compoziţia acestui complex şi a constantei sale de stabilitate, folosindu-se pentru acest scop de titrarea *p*H-ului şi de o metodă spectrofotometrică. Ei au stabilit formarea a doi complecşi, unul protonat şi celălalt neprotonat, ambii avînd un raport de 1:1 pentru molibdat şi roşu de alizarină S. Complecşii sînt stabili în domeniul de *p*H cuprins între 2 şi 6. Au fost determinate şi constantele de protonare ale complecşilor.

KATO, T. şi MURAYAMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 7, iul. 1983, p. 2129—2132.

E.B.

Sinteza hidrotermală a boraţilor în sistemele $Na_2O-CdO-B_2O_3-H_2O$ şi $Li_2O-CdO-B_2O_3-H_2O$. Deoarece s-a stabilit recent că boraţii de cadmiu prezintă proprietăţi de substanţe luminofore, s-au întreprins cercetări în vederea studierii sistemelor apoase în care iau naştere aceşti compuşi. Sinteza s-a efectuat prin cristalizare hidrotermală din două sisteme: $Na_2O-CdO-B_2O_3-H_2O$ şi $Li_2O-CdO-B_2O_3-H_2O$, la temperaturi de 250—450°C, la presiuni de circa 10^2MPa, la raporturi CdO: B_2O_3 cuprinse între 1:4 şi 2:1. Au fost caracterizate produsele obţinute, fiind identificaţi următorii boraţi noi, necunoscuţi pînă în prezent: $Cd_4(BO_3)_2(OH)_2$; $Cd_2B_2O_5$; $LiCdBO_3$.

SOKOLOVA, E. V., MELNIKOV, O. K., IVAŞCENKO, A. N. ş.a. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 9, sept. 1983, p. 1529—1537.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Cercetarea soluţiilor solide în sistemul GeTe — GeS (Se). S-a cercetat influenţa înlocuirii atomilor de telur prin atomi de sulf şi seleniu în aliajele de compoziţia $GeTe_{1-x}S(Se)_x$ asupra structurii aliajelor, dilataţiei termice, temperaturii transformărilor de fază, precum şi a proprietăţilor electro- şi termofizice. S-a stabilit că dizolvarea GeS(Se) în GeTe duce la scăderea dimensiunilor parametrilor celulei elementare, la scăderea temperaturii de trecere a formei α în forma β şi la reducerea valorii modificărilor de volum în procesul de transformare fazică a aliajelor de telurură de germaniu. Creşterea conţinutului de S(Se) în GeTe este însoţită de scăderea concentraţiei Hall a purtătorilor de sarcini.

GOGHIŞVILI, O. S., GVARAMIA, Z. G. şi KONONIHIN, V. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 9, sept. 1983, p. 1442—1446.

G.G.

Creşterea şi unele proprietăţi ale cristalelor de ortovanadat de calciu. Monocristalele de ortovanadat de calciu, $Ca(VO_4)_2$, se folosesc în construcţia laserelor şi drept materiale seigneto-electrice. Ele posedă de asemenea proprietăţi piroelectrice şi la temperatura ambiantă generează o armonică secundară. Sinteza monocristalelor s-a efectuat prin metoda Ceohralski. Şarja s-a preparat prin sinterizarea unui amestec stoichiometric de $CaCO_3$ şi V_2O_5, la temperatura de 1 270 K, timp de patru ore. Cristalele obţinute, atît cele pure, cît şi cu adaosuri de titan şi neodim, aveau diametrele pînă la 25 mm şi lungimi pînă la 70 mm. Au fost determinate caracteristicile electrice şi optice ale monocristalelor sintetizate.

DUBOVIK, M. F., BONDARI, V. G., DROGAIŢEV, E. A. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 9, sept. 1983, p. 1521—1524.

G.G.

Noi oxizi complecşi de tipul $Ln_2Mn_{4/3}$ $W_{2/3}O_7$ cu structură asemănătoare cu cea a piroclorului. Oxizii complecşi de tipul $A_2B_2O_7$ cu structură de tipul piroclorului se caracterizează prin proprietăţile lor electrice şi magnetice valoroase, din această categorie făcînd parte o serie de materiale seigneto- şi antiseignetoelectrice. S-a efectuat sinteza termică, la temperaturi de 1200—1300°C, din oxizii Ln_2O_3, Mn_2O_3 şi WO_3 (în care Ln = elementele pămînturilor rare de la Sm pînă la Ln şi Y) a oxizilor complecşi cu formula generală $Ln_2Mn_{4/3}$ $W_{2/3}O_7$, avînd o structură romboedrică. Parametrii reţelei cristaline a compuşilor sintetizaţi depind de valoarea razelor ionice ale lantanidelor.

BAZNEV, G. V., MAKAROVA, O. V. şi ŞVEIKIN, G. P., J. Neorg. Him., **28**, nr. 8, aug. 1983, p. 1919—1921.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Analiza conformaţională a dodecahidropiridoţ2,1-b] chinazolin-11-onelor stereoizomere. Pe baza spectrelor RMN de ^{13}C şi ^1H autorii au stabilit structura şi conformaţia diastereoizomerilor de dodecahidropiridon-[2,1-b] chinazolin-11-one preparaţi prin hidrogenare din decahidroderivaţii corespunzători. S-a confirmat că în aceste produse atomii de hidrogen legaţi de atomii angulari C(4a), C(11a) şi C(5a) ocupă o poziţie α, β, α α, α, α, respectiv α, α, β. În produsele *cis* -α, α, α, echilibrul conformaţional este deplasat în direcţia în care atomul N(5) are poziţie axială faţă de inelul A, în timp ce în cazul izomerului α, α, β, grupa C = O are poziţia axială. A fost stabilită de asemenea, poziţia spaţială a perechii solitare de electroni la atomul N(5).

TÓTH G., FÜLÖP, F., BERNATH, G., SIMON, K., HERMECZ, I. şi MÉSZAROS, Z., Magy. Kém. Folyoirat, **89**, nr. 8 aug. 1983, p,369—373.

A.W.

Reacţii Diels-Alder intramoleculare steroselective ale unor amide α, β-nesaturate folosind coordinaţia internă a unor săruri de metale. În articol se descrie rezultatele recente ale autorilor cu privire la viteza de reacţie şi stereoselecţia reacţiei Diels-Alder intra-moleculare între diene aciclice şi unităţi carbonilice α β-nesaturate legate prin punţi amidice, folosind coordinaţia internă a unor săruri de metale. Astfel, cu săruri de magneziu ale unor derivaţi de N-(*trans*, *trans*-2,4-alcadienil)-N-(2-hidroxifenil) acrilamidă reacţia Diels-Alder intramoleculară este sensibil accelerată şi rezultă cicloaducţi cu randamente mari şi raporturi izomerice de aducţi **exo**/**endo** de circa 3:2. Cu săruri de magneziu ale unor derivaţi de N-(*trans*, *trans*-2,4-alcadienil)-N-(2-hidroxifenil)-1-ciclopentencarboxiamidă se formează predominant (selectivitate 60:40 la 85:15) aducţi **exo** (cicloaducţi legaţi *trans*), cu randamente ridicate. Metoda aplicată este generală şi eficientă. Prin aplicarea ei, diferiţi cicloaducţi, care nu pot fi preparaţi prin reacţia Diels-Alder intramoleculară obişnuită, pot fi obţinuţi stereoselectiv şi cu bune randamente.

TAKEBAYASHI, T., IWASAWA, N., MUKAIYAMA, T. şi HATA, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, nr. 6, iun. 1983, p. 1669—1677.

E.B.

Comportarea electrochimică şi structura sărurilor de argint ale amidelor şi carboxiamidelor. Au fost studiate prin metode electrochimice, potenţiometrice şi spectroscopice cîteva săruri de argint ale amidelor, formate dintr-un amestec echimolar de cationi de argint şi anioni de amidă. Rezultatele permit să se deducă o structură/amidă-Ag-amidă/Ag cu o legătură azot—argint—azot lineară şi un cation argint slab legat de atomii de oxigen din grupările amidice. Studiile electrochimice arată că jumătate din ionii de argint sînt legaţi puternic (mai greu de redus); numai cationii de argint slab legaţi pot fi titraţi cu ioni clorură. Din spectrele RMN ale protonului şi ^{13}C reiese că sarea de argint a succinimidei este simetrică. Reducerea selectivă a ionilor de argint slab legaţi, în acetonitril care conţine tetrafluoborat de tetraetilamoniu, dă sarea mixtă /amidă—Ag—amidă/Et_4N. Reducerea în continuare la un potenţial mai negativ conduce la sarea de tetraetilamoniu, Et_4N Amidă. Cele două săruri ale succinimidei au fost preparate pe cale chimică.

HOUT, J. Y., SERVE, D. şi LESSARD, J. Can., J. Chem., **61**, nr. 8, aug. 1983, p. 1890—1898.

T.S.

Adiţia de radicali la chinone. 2. Studiul prin RES al radicalilor formaţi din fluoranil prin adiţie. În sisteme care se descompun termic, constînd din peroxid de benzoil în alchilbenzen, fluoranilul se comportă ca un captator selectiv de radicali. Drept rezultat al formării de complecşi de transfer de sarcină între alchilbenzeni şi fluoranil, acesta din urmă se adiţionează la radicalii secundari formaţi prin scindarea hidrogenului din solvent. În cazul unei interacţiuni mai slabe de transfer de sarcină, fluoranilul reacţionează cu radicali fenil primari. La acelaşi rezultat conduce şi efectul cinetic de izotopi apărut în reacţia de scindare a hidrogenului.

SIMANDI, T. L., ROCKENBAUER, A. şi TÜDÖS, F., Magy. Kém. Folyoirat, **89**, nr. 8, aug. 1983, p. 358—362.

A.W.

Regiochimia şi reactivitatea la clorurarea compuşilor organici cu sulf. S-a modificat metoda originală a lui Huleey de calcul al electronegativităţilor substituenţilor astfel încît grupările izomere au electronegativităţi diferite. Forma modificată a metodei lui Huleey este folosită de autori ca să demonstreze că previziunile legate de regiochimia clorurare asimetrică a sulfurilor. Exemplu, calculele lui ΔX_p pentru substituenţii în poziţiile α şi α', publicate anterior, se aplică perfect la toate cele 50 de cazuri. Se defineşte o nouă funcţie de reactivitate (R_p) pentru ionii intermediari de sulfeniu, care permite să se anticipeze momentul cînd substratul devine inert pentru clor, la clorurarea exhaustivă realizată în mediu aprotic.

HANCOCK, J. R. ş.a., Can. J. Chem, **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1472—1480.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Folosirea unor soluţii asimptotice pentru stratul semi-infinit pentru reacţiile gaz-solid necatalitice. În lucrare, termenii de cinetică asimptotică şi soluţie asimptotică sînt folosiţi în sens restrîns, referindu-se la cinetica macroscopică pentru unitatea de suprafaţă relativă la un strat semi-infinit de solid. Se discută semnificarea şi folosirea unor asemenea definiţii, în cazul reacţiilor gaz-solid necatalitice, în legătură cu un profil cvasistaţionar de conversie. Este lămurită legătura care există între cinetica asimptotică şi cinetica locală. În special se face referire la cinetica locală de tip „structural". Sînt citate exemple de aplicare de modele cinetice care fac uz de soluţii asimptotice şi care prezintă interes industrial.

COSTA, P., CANEPA, B. şi BAROZZI, S., Ing. Chim. Ital., **19**, nr. 7—8. iul.-aug. 1983, p. 61—67.

E.B.

Interacţiunea gazelor cu lichidele în regim spumant. În decursul ultimilor ani s-a accentuat tendinţa de efectuare a proceselor de difuziune în regim de turbulenţă intensivă, însoţită de spumare, la viteze mari ale curenţilor de gaze şi lichide. Interacţiunea între gaze şi lichide în regim spumant este deosebit de eficientă şi a dus la crearea unor noi tipuri de aparate de spumare, prevăzute cu dispozitive de stabilizare a spumei. Se dau schemele de principiu ale noilor aparate şi o serie de date experimentale, care pot fi aplicate în proiectarea reactoarelor cu spumare.

MUHLENOV, I. P., TKACI, G. A., ZAIŢEV, I. D. ş.a., Him. Prom., nr. 8, aug. 1983, p. 486—489.

G.G.

Căderea de presiune şi expansiunea straturilor vibrofluidizate. Sînt prezentate rezultatele testelor efectuate în vederea stabilirii elementelor fundamentale ale operaţiei de vibrofluidizare. Experimentele au fost efectuate într-o instalaţie de vibrofluidizare echipată cu un disc vibrator. Se constată că presiunea minimă de fluidizare scade cu creşterea intensităţii de vibrare. Expansiunea stratului nu poate fi mărită prin creşterea parametrului de vibrare peste o anumită limită, care este determinată de caracteristicile materialului. Reiese concluzia că, în comparaţie cu fluidizarea simplă cu gaz, vibrofluidizarea îmbunătăţeşte modelul de curgere a materialelor şi domeniul optim al acceleraţiei vibraţionale în raport cu consumul energetic este între 1 şi 5g.

ERDESZ, K. şi ORMOS, Z., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 1, 1983, p. 21—32.

T.S.

Procese de cristalizare iniţiate prin adăugarea unui de-al doilea solvent. Se analizează din punct de vedere matematic procesul de cristalizare iniţiat prin introducerea în masa de cristalizare a unui de-al doilea solvent, în care substanţa care urmează să cristalizeze este mai puţin solubilă decît în soluţia-mamă. Calculul matematic expus este ilustrat cu ajutorul datelor experimentale, obţinute în cazul procesului de cristalizare din soluţii apoase a alaunului de potasiu, cu adăugare în soluţii de alcool etilic. Se dă bilanţul de materiale al procesului şi se analizează influenţa variaţiei concentraţiei alcoolului etilic asupra caracteristicilor fizice ale $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ separat prin cristalizare.

NYVLT, J., Chem. Prům., **33**, nr. 8, aug. 1983, p. 402—405.

G.G.

Sinteza sistemelor de schimb de căldură. 1. Definirea problemei, noţiuni de bază. Scopul acestei serii de articole este prezentarea sarcinilor, problematicii şi conceptelor sintezei sistemelor optime de schimb de căldură, precum şi trecerea în revistă şi evaluarea principiilor şi metodelor elaborate pentru soluţionarea critică a acestor probleme. Prima parte tratează definirea problemei, variantele de conexiuni, modurile de reprezentare şi nivelele ierarhice, schiţînd de asemenea, interdependenţele existente în sinteza sistemului de schimb de căldură şi a proceselor finale urmărite. Metodele de sinteză sînt clasificate în trei grupe: abordare globală, prin descompunere şi termodinamică. Diferitele metode de sinteză sînt discutate în următoarele două părţi ale seriei de articole.

RÉV, E. şi FONYO, Zs., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 9, sept. 1983, p. 400—407.

A.W.

Posibilităţi şi limite ale CAE în tehnica materialelor plastice. Prin CAE (Computer Aided Engineering = Inginerie ajutată de calculator) se înţeleg în articol utilizarea computerelor programabile pentru soluţionarea problemelor fizico-tehnice. Metodele de calcul elaborate recent asigură un ajutor important şi eficient în domeniul ingineriei materialelor plastice. Utilizarea raţională a computerelor digitale duce nu numai la o limitare a eforturilor de experimentare, micşorînd astfel cheltuielile de dezvoltare, dar este şi imperios necesară pentru rezolvarea unor anumite probleme. În afară de calculele tehnice, computerul reprezintă şi un ajutor pentru elaborarea desenelor în atelierele de proiectare. Se prevede că elaborarea şi reprezentarea tridimensională a pieselor, pe de o parte, şi calculele fizice, pe de altă parte, vor putea fi executate cu acelaşi computer, dat fiind că ele se întregesc în mod raţional sau se condiţionează parţial, în mod reciproc. În acest sens, dezvoltarea este în plină desfăşurare.

WÜBKEN, G., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 9, sept. 1983, p. 522—525.

A.W.

Procedee pentru desulfurarea gazelor de ardere. Dintre componentele acide din atmosferă, cu acţiune dăunătoare, rol important revine dioxidului de carbon, atît în ceea ce priveşte cantitatea existentă, cît şi în ceea ce priveşte acţiunea lui. Cea mai mare parte din emisiunea de SO_2 provine de la termocentrale şi centrale energetice, publice şi industriale, contribuţie redusă revenind gospodăriilor, circulaţiei, industriei metalurgice şi industriei chimice. Dintre combustibilii care emit SO_2, locul întîi îl ocupă cărbunii, după care vin motorinele. Pagubele cauzate de aşanumitele „ploi acide" sînt foarte mari, manifestate prin coroziune, atacul clădirilor şi a obiectelor de artă. În cazul combustibililor (gaze, motorine, cărbuni), desulfurarea poate fi realizată atît înainte de ardere cît şi în timpul arderii, prin adăugare de materiale bazice. Foarte răspîndită este desulfurarea gazelor de ardere prin procedee pe cale uscată sau pe cale umedă. La procedeele pe cale uscată se folosesc ca adsorbanţi mai ales cărbune activ, dar şi făină de var sau de dolomită. Procedeele pe cale umedă folosesc ca mediu de adsorbţie, sodă, hidroxid de calciu sau chiar sulfit de sodiu sau amoniac. Procedeele pe cale uscată nu cauzează formarea de cruste pe suprafaţă adsorbantului, ceea ce poate avea loc în cazul procedeelor de desulfurare pe cale umedă. La acestea din urmă, aparatura este mai simplă şi adsorbanţii mai ieftini. La desulfurarea gazelor de ardere rezultă, funcţie de procedeu, mai alea gips, sulf sau săruri de îngrăşăminte, care în mare parte pot fi valorificate. Costurile diferitelor procedee sînt diferite, în funcţie de costurile de investiţie şi cele de funcţionare, la care se adaugă posibilităţile de valorificare a produselor rezultate. În R.F.G., costurile de investiţii pentru instalaţii de desulfurare a gazelor de ardere variază între 60 şi 190 mil. DM — funcţie de procedeu, loc de amplasare şi condiţii — pentru o centrală energetică de 700 MW, iar costurile de funcţionare, între 0,007 şi 0,018 DM/kWh.

KAMINSKY, W., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 9, sept. 1983, p. 667—683.

E.B.

Cu privire la comportarea la înecare a unor reactoare cu agitare care funcţionează în două şi trei faze. Deşi există o vastă paletă de informaţii cu privire la sisteme de reacţii care au loc în două şi trei faze, precum şi la tipurile de reactoare adecvate pentru ele, se cunosc numai puţine informaţii cu privire la comportarea la înecare a unor asemenea reactoare. În articol se prezintă stadiul actual al cercetărilor referitoare la comportarea la înecare a unor lichide şi suspensii în care au fost dispersate gaze. Sînt discutate procedeele de măsurare pentru determinarea înecării, influenţa parametrilor geometrici asupra caracteristicilor înecării, influenţa proprietăţilor materiale ale lichidului asupra caracteristicilor înecării, influenţa geometriei recipientului, influenţa solidului, reprezentarea nedimensională a rezultatelor înecării şi o comparaţie între rezultatele experimentale proprii ale autorului şi valorile indicate de literatură. Se conclude că, odată cu apariţia înecării la un flux de volume de gaze prea mare pentru o anumită turaţie a agitatorului, agitatorul îşi pierde acţiunea şi gazul se ridică nedispersat prin reactor. Din cauza lipsei de acţiune de circulare a agitatorului, la sistemele cu trei faze, solidul se depune. Parametrul cel mai important, la o anumită turaţie, îl reprezintă viteza în tubul de evacuare a gazului. Viscozitatea lichidului are o influenţă mai mică asupra înecării. Influenţa solidului nu este relevantă. O influenţă mai mare are, însă, mărimea aparatului de amestecare. La aceeaşi putere de amestecare specifică, volumetrică, la sisteme formate atît din două cît şi din trei faze, la reactoare mai mari poate fi repartizat un curent mai mare de gaz, în raport cu suprafaţa secţiunii transversale a recipientului, decît în reactoare mai mici, funcţie de viteza în tubul de evacuare a gazului. În final se discută problema dacă şi în ce condiţii rezultatele obţinute pe reactoare experimentale pot fi aplicate la reactoare cu agitare mai mari, introduse în practică.

WIEDMANN, J. A., Chem. Ing.-Tech., 55, nr. 9, sept. 1983, p. 689—700.

E.B.

Reactorul chimic cu compresiune — un nou aparat pentru tehnologia chimică a proceselor termice în fază gazoasă. Se descrie, pentru întîia oară în literatură de specialitate, un nou tip de reactor chimic, destinat realizării proceselor termice în fază gazoasă: reactorul cu compresiune. Principiul de construcţie al noului aparat constă în încălzirea substanţelor gazoase care urmează să reacţioneze prin intermediul unui piston de compresiune. Se dau schemele de principiu ale aparatului şi datele experimentale obţinute pe un reactor de tipul arătat.

KOLBANOVSKI, I. S. şi ŞCIPAEV, V. S., Him., Prom. nr. 8, aug. 1983, p. 461—464.

G.G.

Metale neferoase în construcţii de aparate şi instalaţii. În domenii largi ale construcţiei de aparate şi instalaţii sînt introduse metale neferoase, datorită proprietăţilor specifice ale acestora, mai ales în ceea ce priveşte rezistenţa la coroziune şi anumitor proprietăţi fizice. Pe bază de exemplificări, în articol sînt descrise aplicaţiile, ca materiale de construcţie, ale cuprului şi aliajelor de cupru, aliajelor de No-Mo extrem de rezistente la coroziune, titaniului, zirconiului şi tantalului. Sînt uzuale modul de construcţie masiv cît şi modul de construcţie cu materiale de legătură. Se arată că pentru recipiente de presiune, construcţia aparatelor din table placate este mai avantajoasă din punct de vedere economic şi tehnic decît o construcţie masivă. Avantajoasă este şi căptuşirea reactoarelor chimice cu table placate cu cupru, folosite de cîţiva ani în anumite domenii industriale. Aliajele de NiMo sînt folosite ca atare la construcţia de aparate sau sub formă de table placate, datorită nu numai rezistenţei lor chimice, cît şi din cauza că pot fi sudate şi rezistă la temperaturi mai ridicate. Şi titanul se foloseşte ca material de construcţie, mai ales a reactoarelor tubulare, şi sub formă de table placate. Zirconiul avînd proprietăţi fizice similare titanului, are aplicaţii asemănătoare, mai ales sub formă de plăci placate cu zirconiu. Stabilitatea la coroziune în mediu acid şi la temperaturi mai ridicate a tantalui se datoresc formării unei pelicule foarte fine şi aderente la suprafaţă a oxidului Ta_2O_5. El are de asemenea o mare rezistenţă faţă de gaze, cu excepţia gazelor nobile. Datorită preţului ridicat, tantalul, ca şi niobiul şi aliajele tantal/niobiu, sînt folosite numai în cazul unor pereţi subţiri şi table placate. Sînt discutate şi materialele folosite pentru fixarea tuburilor la schimbătoare de căldură, ţinînd seamă că legătura tub/placă pentru tuburi este unul din cele mai importante elemente constructive la asemenea aparate.

KÖCHER, R., Chem. Ing. Tech., 55 , nr. 10, oct. 1983, p. 752—762.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Extracţia cuprului din soluţii amoniacale. Pentru valorificarea cuprului din soluţii amoniacale, se propune o nouă schemă tehnologică, care cuprinde următoarele faze principale: extracţia cuprului cu oxioxime; spălarea fazei organice cu o soluţie apoasă de sulfat de amoniu; reextracţia cuprului cu o soluţie 20% H_2SO_4; depunerea electrolitică a cuprului. Cercetările s-au făcut pe soluţii care conţineau 0,9 şi 9,5 g/l Cu şi 200 g/l $(NH_4)_2SO_4$, folosind pentru extracţie o soluţie de 20% alchilbenzofenoximă în petrol. Se dă schema tehnologică a procesului propus.

TRAVKIN, V. F., IAKSIN, V. V., ULIANOV, V. S. ş.a., J. Pricl. Him., 56, nr. 8, aug. 1983, p. 1730—1734.

G.G.

Condiţiile de obţinere a pulberii de fier cu un grad ridicat de dispersie prin electroliză din medii emulsionate. În prezent se lărgeşte aplicarea la scară industrială a proceselor de electroliză în medii emulsionate pentru producerea de pulberi metalice, cu un grad înalt de dispersie. Pentru obţinerea pulberii de fier s-a folosit un electrolit

format dintr-o soluţie de 100 g/l $FeCl_3$, în care s-a introdus o emulsie formată dintr-o soluţie de 5% acid oleic în toluen. Electroliza s-a efectuat la o densitate de curent catodic de 40 A/dm², temperatură de 20—25°C, *p*H = 5—5,5, viteza de circulaţie a electrolitului (care să prevină separarea fazelor) de 0,5—0,8 m/s, catod din oţel inoxidabil, anod din platină, durata unei electrolize — 15 minute.

KAŢIUK, O. A., HIMCENKO, I. I. şi FIL, T. I., Ucr. Him. J., **49**, nr. 9, sept. 1983, p. 948—951.

G.G.

Compoziţia fazelor solide, formate în sistemul $P_2O_5-Al_2O_3-HF-H_2O$ în decursul procesului de amonizare. După amonizare, soluţiile de acid fosforic de extracţie constituie un sistem complex format din mai multe componente, a căror studiere detaliată are o deosebită importanţă practică pentru alegerea regimului optim de separare a impurităţilor. Cercetarea sistemului $P_2O_5-Al_2O_3-HF-H_2O$ a pus în evidenţă formarea unor compuşi fluofosfatici de compoziţie variabilă, de tipul $AlNH_4H_2(PO_4)_2.0{,}5.H_2O$ şi $Al_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ (criolite amoniacale).

GLADUŞKO, V. I. şi OLEFIRENKO, V. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 9, sept. 1983, p. 1103—1105.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Producerea fotocatalitică de hidrogen din alcooli alifatici prin iluminare cu UV/vizibil pe particule de semiconductoare. Studiul se ocupă cu producere de hidrogen molecular din alcooli alifatici peste particule de semiconductoare (TiO_2, ZnO, SnO_2) încărcate cu catalizator redox. Se lucrează cu iradiere de lumină ultravioletă şi vizibilă. Produsul principal al reacţiei, în afară de hidrogen, este aldehida corespunzătoare (sau cetona, în cazul alcoolilor secundari). În aceste condiţii, viteza de oxidare a aldehidei este de cîteva ordine de mărime mai mică decît cea observată în prezenţă de alcooli. Viteza de dezvoltare de hidrogen urmează ordinea: metanol>etilenglicol>etanol>*n*-propanol>izopropanol>butanol>*sec*-butanol>*t*-butanol. Se discută influenţa modului de preparare a TiO_2, tratamentul cu diferiţi catalizatori redox, a unor agenţi tensioactivi şi a oxigenului molecular. Deoarece dehidrogenarea alcoolilor este un proces endoergonic, dezvoltarea fotocatalitică a hidrogenului poate fi considerată drept un proces în care lumina este stocată ca energie chimică. Interes particular au prezentat experimentările cu amestecuri apoase diluate şi cu lumină vizibilă (sau iradiere directă cu lumină solară) ca energie radiantă.

BORGARELLO, E. şi PELIZZETTI, E., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 7—8. iul.-aug. 1983, p. 474—478.

E.B.

Etanolul ca materie primă pentru industria chimică. Pentru chimia organică, problema materiei prime pentru viitor se confundă cu problema surselor alternative de carbon. În ultimul timp, pe lîngă folosirea gazelor naturale şi, mai ales, a cărbunelui, se discută aprofundat biomasele ca bază de materii prime. Ca centru de discuţii este transformarea biomaselor în etanol, pentru care stă la dispoziţie o serie de materii prime. Este prezentat un calcul modelar comparativ pentru cîteva ţări (R.F.G., S.U.A. şi Brazilia şi materii prime (sfeclă de zahăr, porumb, cartofi, trestie de zahăr, manioc), precum şi posibilităţile unei chimii a etanolului. Pe lîngă o chimie directă a etanolului se poate discuta şi despre o chimie indirectă a acestei materii prime universale. Pentru evaluarea potenţialului realist al etanolului ca materie primă directă sau indirectă în R.F.G., sînt luate în consideraţie patru cazuri modelare în care drept criterii principale sînt cercetate disponibilitatea unor materii prime din agricultură, investiţiile necesare pentru fabricarea şi prelucrarea ulterioară a etanolului şi o posibilă competitivitate în ceea ce priveşte preţul.

SWODENK, W., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 9, sept. 1983, p. 683—688.

E.B.

MEDICAMENTE

Dezvoltarea tehnologică a industriei de medicamente în anii '80. După cîteva consideraţii generale, sînt prezentate tendinţele de dezvoltare scontate, drept mediu în care are loc dezvoltarea tehnologică. În continuare sînt tratate procedeele de sinteză, procedeele de fermentaţie, diferitele alte procedee speciale şi dezvoltarea ce este de aşteptat în domeniul preparării medicamentelor. Caracteristica comună a acestora este răspîndirea pe scară largă a dirijării prin computere. O altă caracteristică importantă a dezvoltării tehnologice în domeniul preparării medicamentelor este răspîndirea largă a formelor medicamentoase asigurînd efectul prelungit şi eliberarea programată a ingredientului activ. În încheiere, autorul se referă la realizarea uzinelor farmaceutice în spaţiul cosmic.

HORVATH, GY., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 9, sept. 1983, p. 408—416.

A.W.

LACURI ŞI VOPSELE

Stabilitatea la intemperii a lacurilor transparente. Influenţa pigmentării în lacul de bază asupra stabilităţii la intemperii a unor lacuri transparente pentru o lacare protectoare cu două straturi. În urmă timp a dobîndit însemnătate crescîndă tehnologia lacării în două straturi. În lucrare se discută problema însemnătăţii lacului de bază pentru stabilitatea la intemperii a lacului transparent. Accentul a fost pus pe pigmentarea din lacul de bază. În general, un adaos de pigmenţi coloraţi măreşte stabilitatea la intemperii a lacului transparent. Această influenţă este determinată de comportarea la absorbţie a pigmenţilor în domeniul UV, precum şi de stabilitatea la lumină a acestora şi de cantitatea adăugată. De regulă, nuanţele mai deschise cu efect metalic sînt supuse mai repede unor fenomene de degradare decît nuanţele mai închise. În principiu, prin adaos de pigmenţi se realizează numai un efect de protecţie limitat. Cea mai bună stabilizare a lacului transparent se realizează, independent de pigmentarea lacului de bază, prin adăugare de agenţi de protecţie pentru lumină în lacul transparent. Ca şi pigmenţii în lacul de bază, adaosuri de agenţi de absorbţie în UV în lacul de bază pot contribui la stabilizarea lacului transparent. Influenţa lor este, însă, mai slabă decît la adăugare în lacul transparent. În schimb, prin adăugare de agenţi de absorbţie în UV în lacul transparent se îmbunătăţeşte simţitor nuanţa pigmenţilor din lacul de bază.

BERNER, G. şi REMBOLD, M., Farbe Lack, **89**, nr. 11. noiem. 1983, p. 840—844.

E.B.

PETROL — PETROCHIMIE

Carburanţi din fracţiunea C_4. Reacţia de alchilare a izobutanului cu 1-butena a fost studiată în prezenţa zeoliţilor Y schimbaţi cu ioni ai metalelor rare. Reacţia de alchilare a fost efectuată în sistem continuu, într-un microreactor în fază lichidă, în domeniul de temperaturi 40—160°C. S-a cercetat efectul temperaturii şi raportului molar asupra randamentului de alchilare. S-a stabilit că un randament maxim de alchilat se atinge la 70°C, la un raport molar izobutan 1-butena de 7,6/1. Funcţie de aceşti parametri a fost urmărită variaţia distribuţiei compuşilor C_8.

GARDOS, GY. ş.a., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 2, 1983, p. 125—130.

T.S.

Gaz de sinteză din reziduuri grele. Unul din impedimentele întîmpinate cînd se utilizează fracţiuni petroliere grele la obţinerea gazului de sinteză este legat de conţinutul ridicat de zguri metalice al acestora, care afectează funcţionarea evaporatoarelor din circuitul de alimentare a reactorului. Potrivit datelor de echilibru, componenţele principale ale zgurilor, adică V, Ni, Fe şi S, trec în

evaporator în produse gazoase, sub formă de sulfuri, iar, într-o mică măsură, Fe şi Ni formează carbonili. Prin recircularea uleiului netransformat, conţinutul de metale din circuitul de alimentare a reactorului de gazeificare ajunge să crească de circa zece ori faţă de alimentarea iniţială. Procesul elaborat prevede separarea zgurilor metalice din ulei, făcînd posibilă recircularea integrală a acestuia.

CZYTKO, M. P., ş.a., Hydroc. Process., **62**, nr. 9, sept. 1983, p. 115—119.

T.S.

Corelarea metodelor de caracterizare a asfaltului. S-a găsit o legătură între informaţiile furnizate de metodele clasice de apreciere a calităţii asfalturilor — penetraţia şi punctul de înmuiere, — şi distribuţia diverselor clase de hidrocarburi în compoziţia asfalturilor. Pentru identificarea modificărilor în compoziţia chimică a asfaltului în procesul de oxidare cu aer s-a utilizat tehnica cromatografiei de lichide, de înaltă performanţă. Au fost analizate comparativ materialul alimentat, asfaltul rezultat, un asfalt obţinut în prezenţa $FeCl_3$ şi mai multe probe de asfalt. S-a evidenţiat că în timpul suflării cu aer, compuşii aromatici nepolari şi polari din alimentare se condensează şi formează specii chimice cu mase moleculare ridicate. Adăugarea clorurii ferice determină dehidrogenarea cicloalcanilor şi creşterea conţinutului de hidrocarburi aromatice. Se constată că punctul de înmuiere este determinat de proporţia de compuşi cu mase moleculare mici, iar penetraţia, de cei cu mase moleculare mari.

DARK, A. W., Hydroc. Process., **62**, nr. 9, sept. 1983, p. 104—105.

T.S.

Analiza unei instalaţii de reformare. Este prezentat un model de proces într-o instalaţie de reformare catalitică cu trei reactoare. Modelul matematic permite prezicerea cu o precizie satisfăcătoare, a compoziţiei produsului la ieşirea din cel de-al treilea reactor şi a temperaturilor la ieşirea din fiecare reactor. Calculele cinetice au arătat rolul fundamental al temperaturii la intrarea în primul reactor în randamentul final al hidrocarburilor aromatice şi, de asemenea, influenţa temperaturii la intrarea în cel de-al treilea reactor asupra randamentului final de reformat. Reacţia de dehidrogenare a hidrocarburilor naftenice se apropie de echilibru în al treilea reactor. Viteza reacţiei de hidrocracare se modifică puţin într-un reactor dat, dar creşte gradat între reactoare. Efectul temperaturii de intrare asupra randamentului de reformat şi conţinutului de hidrocarburi aromatice a fost evident mai mare decît efectul distribuţiei catalizatorului.

WOLFF. A., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 1, 1983, p. 97—110.

T.S.

COROZIUNE

Contaminarea apei potabile prin materialele de construcţie conţinînd metale grele. O contaminare cu metale grele determinată de coroziune poate fi observată numai în ape foarte moi, conţinînd acid carbonic, care sînt transportate prin conducte de plumb. În acest caz, se recomandă îndepărtarea centrală a CO_2 din apă, odată cu mărirea gradului ei de duritate sau înlocuirea, în cursul reconstrucţiilor, a conductelor de plumb şi zinc existente prin conducte de PVC sau de PE. În conductele zincate de apă rece şi caldă se constată în primele luni după darea în exploatare şi numai după durate relativ lungi de şedere o îmbogăţire în zinc şi plumb. Concentraţia celorlalte elemente însoţitoare ale zincului (Pb, Cd, Cu) se situează mult sub limitele admisibile. Datorită consumului permanent de apă în special în locuinţele noi, contaminarea prin materialele de construcţie cu metale grele a apei potabile este neglijabilă. Însă, din considerente de economie de materiale, este indicat ca, mai ales conductele zincate pentru apa caldă, să fie protejate în mod suplimentar prin adăugare de inhibitori sau să fie înlocuite conductele zincate prin conducte din materiale plastice sau din sticlă.

MÖRBE, K. şi LÜNGELBACH, H., Korrosion, **14**, nr. 5, 1983, p. 224—237.

A.W.

APE REZIDUALE

Metodele de purificare ale apelor reziduale cu crom. Problema purificării de crom a apelor reziduale din industria galvanotehnică şi a coloranţilor trebuie rezolvate complex, atît pe planul purificării propriuzise, cît şi pe linia valorificării cromului recuperat. Se prezintă principalele procedee aplicate pe plan mondial, şi anume: procedee bazate pe schimb ionic; metodele electrochimice; adsorbţia; extracţia. Din apele reziduale, cromul se obţine uzual sub formă de $Cr(OH)_3$, puternic impurificat. Se propune valorificarea $Cr(OH)_3$ ca adaos în betoane refractare.

KOWALSKI, Z. şi PERONCZYK, K., Chemik — RPP, **36**, nr. 8 aug. 1983, p. 209—211.

G.G.

Piroliza nămolului de la tratarea apelor reziduale. În multe ţări, nămolurile rezultate la tratarea apelor reziduale reprezintă o problemă crescîndă, datorită cantităţilor tot mai mari care trebuie îndepărtate. În R.F.G., se estimează ca, în anul 1985, vor trebui prelucrate 60 mil. m^3 nămoluri cu 5% substanţă uscată, avînd în vedere că, la ora actuală, se elimină 50 mil. m^3 cu 2,2 mil. t substanţa uscată. Mai cu seamă proporţia, de asemenea crescîndă, a metalelor grele îngreunează utilizările tradiţionale ale acestor nămoluri în agricultură. Începînd din 1971, la Universitatea din Hamburg a fost elaborat un proces de piroliză într-un reactor cu strat turbionar, ale cărui avantaje sînt arătate în articol. Se prezintă o schemă tehnologică a instalaţiei-pilot, precum şi date privind randamentele şi compoziţia de produse (gudron, fază apoasă, gaze şi substanţe uşor volatile) în funcţie de temperatura de piroliză.

KAMINSKY, W., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 9, sept. 1983, p. 535—537.

A.W.

POLUARE

Desulfurarea gazelor reziduale chimice şi a gazelor de ardere cu valorificarea economică a substanţelor dăunătoare din aer. Compuşii cu sulf existenţi în gazele finale de la procesele chimice şi energetice pot fi separaţi, în modul acesta rezolvîndu-se atît probleme de valorificare, cît şi probleme de protecţia mediului înconjurător. Procentele de SO_2 din procese energetice şi cele chimice se găsesc cam în raport de 10:1. Totuşi, şi în industria chimică trebuie să se facă eforturi pentru desulfurarea gazelor reziduale. În general, micşorarea conţinutului de sulf din gaze reziduale poate fi rezolvată prin: desulfurarea combustibililor, modificarea procesului, tratarea gazelor finale. În articol este tratată ultima posibilitate, care a fost adoptată în R.D.G., cuplînd desulfurarea gazelor reziduale cu valorificarea de SO_2. Sînt discutate două exemple în acest sens: unul din producţia de acid sulfuric şi celălalt din industria petrochimică, respectiv de la rafinarea parafinei.

ASPERGER, K. şi WISCHNEWSKI, W., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 9, sept. 1983, p. 437—439.

E.B.

DIVERSE

Recuperarea vanadiului din cenuşile de termocentrale. Centralele electrotermice alimentate cu produse petroliere acumulează reziduuri solide de ardere, care, datorită caracterului acid determinat de conţinutul în compuşi cu vanadiu şi nichel solubili, sînt surse de poluare a atmosferei. În reziduurile cu conţinut ridicat de carbon (funingine) se semnalează 3—7% vanadiu, 2—3% nichel, 4—10% fier, 8—12% SO_2. În cenuşi şi cruste, conţinutul de vanadiu şi nichel este chiar mai ridicat. Metoda propusă pentru recuperarea vanadiului constă în dezagregarea acidă a materialului cu un amestec H_2SO_4:HNO_3:$HClO_4$ în proporţie de 3,6:3,4:1,0, oxidarea în curent de clor a vanadiului (IV) la vanadiu (V) şi separarea cu ajutorul unei răşini schimbătoare de ioni.

CORIGLIANNE, F., ş.a., Riv. dei Comb., **37**, nr. 4—5, apr.-mai 1983, p. 126—130.

T.S.

(Urmare din nr. 1/1984)

Indicatori tehnico-economici '80

72. d. Procedeul Black, Sivalls şi Bryson de deshidratare cu glicoli

Acest procedeu permite deshidratarea gazelor naturale, a diferitelor hidrocarburi gazoase, a aerului comprimat, a bioxidului de carbon, a gazelor de sinteză, a azotului şi a gazelor provenite din procesele de cracare.

Deshidratarea ce se realizează cu ajutorul acestui procedeu permite separarea produselor cu punct de rouă de pînă la −58°C.

Procedeul constă în absorbţia vaporilor de apă în proces continuu, prin trecerea gazelor printr-o coloană cu umplutură prin care circulă o soluţie concentrată de glicoli. Pentru absorbţia apei se pot folosi atît dietilenglicolul cît şi trietilen şi tetraetilenglicol, trietilenglicolul fiind cel mai indicat în majoritatea cazurilor.

După saturarea glicolului cu apă, acesta este regenerat prin distilare la presiunea atmosferică.

Gazele deshidratate în coloana de absorbţie sînt trecute printr-o a doua coloană de absorbţie care reţine vaporii de glicoli antrenaţi, astfel că în gazele deshidratate evacuate conţinutul în glicoli devine neglijabil.

Avantajele pe care le prezintă acest procedeu sînt următoarele:

— realizarea unui grad ridicat de deshidratare;
— un consum foarte redus de glicol (10 g/1 000 Nm^3);
— cantităţi mici de fluide circulante (sub 30 l soluţie de glicoli pe kg de apă extrasă);
— consum redus de utilităţi;
— pierderi mici de presiune a gazelor datorită deshidratării (0,35 at);
— procesul este continuu şi uşor de operat şi prezintă costuri reduse;
— gazele ce se supun deshidratării prin acest procedeu pot avea presiuni între 1 şi 220 at.

Procedeul este aplicat industrial din anul 1957, cînd a fost lansat, în peste 100 de instalaţii.

M.L.

73. *PROCESUL IFP DE ELIMINARE A MERCURULUI DIN GAZE*

Acest procedeu se foloseşte pentru eliminarea mercurului din gazele naturale sau din hidrogenul rezultat din electroliza soluţiilor de clorură de sodiu, cu ajutorul celulelor cu catod de mercur.

Procedeul este aplicat, îndeosebi, în cazul în care gazele conţinînd ca impurităţi mercurul trebuie lichefiate, întrucît urmele de mercur creează fenomene severe de coroziune, în instalaţiile de lichefiere.

Procedeul IFP constă din trecerea gazelor, supuse purificării, printr-unul din cele cîteva reactoare catalitice, montate în paralel şi amplasate după ieşirea gazelor din instalaţia de uscare şi înainte de introducerea acestora în instalaţia de adsorbţie a bioxidului de carbon. Procesul de purificare se bazează pe reactivitatea, foarte mare, a mercurului cu sulful, sau cu compuşii acestuia.

Procedeul descris se caracterizează printr-un înalt grad de purificare, conţinutul de mercur rezidual în gazele purificate fiind de sub 10 ng/Nm^3. Viaţa catalizatorului este de peste 5 ani.

Temperatura de lucru în reactorul de purificare, poate varia, între 5 şi 80°C, iar presiunea gazelor, între 30 şi 80 at. Cantitatea de catalizator folosită exprimată în m^3 de gaze/m^3 volum de reactor şi oră este de 10 000—20 000. Costul unei instalaţii de purificare, cu un debit de 385 000 Nm^3/h, echipată cu două reactoare catalitice paralele costă, la limita bateriei, 0,5 mil. $, iar prima şarjă de catalizator este 0,2 mil.$. Procedeul este aplicat într-o singură instalaţie industrială, recent pusă în funcţiune.

74. *PROCEDEE DE DESULFURARE A GAZELOR*

a. Procedeul Alkanolamine

Acest procedeu permite eliminarea hidrogenului sulfurat a bioxidului de carbon, a sulfurii de carbonil şi a sulfurii de carbon, din gaze de rafinărie, din gaze naturale, din cele naturale substituite, precum şi din gazele de sinteză, ce conţin compuşi ai sulfului, prin extracţia acestora, cu ajutorul alcanolaminelor.

Cei mai folosiţi agenţi de extracţie sînt: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, diizopropanolamina, metildietanolamina şi diglicolamina, fiecare dintre aceştia avînd, în moleculă, un grup hidroxil şi un grup amino. Se apreciază că grupul hidroxil serveşte la reducerea presiunii de vapori şi la creşterea solubilităţii în apă a agentului de extracţie, în timp ce grupul amino asigură alcalinitatea necesară absorbţiei gazelor acide. În principiu, folosind oricare din alcanolaminele enumerate, procedeul de absorbţie a gazelor acide este acelaşi. El constă din trecerea gazelor printr-un absorber, în contracurent cu o soluţie de alcanolamine. Soluţia colectată la baza coloanei de absorbţie, bogată în gaze acide, este încălzită indirect, cu ajutorul soluţiei de amine, provenită de la absorbţie şi, apoi, pompată la partea superioară a unei coloane de stripare, în care are loc desorbţia. După desorbţie, soluţia de amine colectată la baza coloanei de stripare este parţial răcită, aşa cum s-a arătat, preîncălzind soluţia de amine, provenită de la coloana de absorbţie şi apoi răcită, indirect, în continuare, înainte de a fi reintrodusă în coloana de absorbţie, închizîndu-se astfel circuitul acesteia. Gazele acide, degajate din soluţia de amine, în coloana de stripare, sînt răcite, pentru condensarea vaporilor de apă, care, după răcire, sînt reintroduşi în soluţia de amine, pentru menţinerea constantă a concentraţiei acesteia.

Dintre agenţii de extracţie enumeraţi, cei mai utilizaţi sînt următorii: monoetanolamina, dietanolamina şi diglicolamina.

Monoetanolamina este utilizată, în mod deosebit, cînd este necesară obţinerea unor gaze purificate, cu un conţinut redus de hidrogen sulfurat şi de bioxid de carbon rezidual şi cînd se doreşte ca absorbţia să decurgă la o presiune parţială redusă.

Monoetanolamina este şi cea mai reactivă amină, motiv pentru care prezintă şi următoarele dezavantaje:

— o selectivitate redusă faţă de hidrogenul sulfurat şi bioxidul de carbon;
— reacţii ireversibile cu sulfura de carbonil şi sulfura de carbon;
— consumuri energetice mari ;
— eficienţă redusă, la extracţia mercaptanilor;
— pierderi mari, la evaporare.

De aceea, la desulfurarea gazelor de rafinărie, se foloseşte dietanolamina, mai ales cînd acestea conţin sulfură de carbon şi sulfură de carbonil. În comparaţie cu monoetanolamina, dietanolamina prezintă, în aceste condiţii, o rezistenţă superioară la degradarea, determinată de prezenţa sulfurii de carbon şi a sulfurii de carbonil, pierderi mai mici la evaporare, consumuri energetice mai reduse şi volume mai mici de soluţii ce se recirculă.

Diglicolamina prezintă, şi ea, o serie de avantaje, faţă de monoetanolamina, ca de exemplu: consumuri energetice mai reduse, volume de soluţii ce se recirculă mai mici, o absorbţie mai bună a sulfurii de carbon şi a mercaptanilor şi o deshidratare superioară a gazelor supuse desulfurării.

Din studiile de coroziune efectuate în cazul utilizării ca agent de absorbţie a monoetanolaminei, rezultă că toate rezervoarele şi mantalele schimbătoarelor de căldură pot fi executate din oţel carbon, oţelul inoxidabil fiind recomandat la execuţia fasciculelor tubulare ale schimbătoarelor de căldură, pentru soluţiile calde de amine, şi la anumite trasee de conducte.

b. Procedeul Alkazid

Acest procedeu permite eliminarea hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de carbon, la presiunea atmosferică sau la presiuni ridicate, din gazele brute, rezultate din procesele de gazeificare a cărbunilor, din gazele naturale, din gazele naturale substituite, din gazele de rafinărie, din gazele reziduale, precum şi dintr-un amestec de hidrocarburi lichide.

În acest procedeu, se folosesc, după caz, doi agenţi de absorbţie diferiţi, şi anume:

— alkazid M, care este o soluţie apoasă a sării de potasiu a acidului metilaminopropionic şi se foloseşte pentru eliminarea bioxidului de carbon, singur sau în amestec cu hidrogenul sulfurat, din amestecul de gaze supuse purificării;

— alkazid DIK, care este o soluție apoasă a sării de potasiu a acidului dimetilaminoacetic și se folosește pentru absorbția selectivă a hidrogenului sulfurat, din amestecul de gaze supuse purificării.

Procedeul de desulfurare menționat constă din introducerea gazelor într-un absorber, pe la baza acestuia, în contracurent cu unul din cei doi agenți de absorbție enumerați, care se introduce în absorber pe la partea superioară a acestuia. Gazele purificate se evacuează pe la partea superioară a absorberului, iar soluția, îmbogățită în hidrogen sulfurat și/sau bioxid de carbon, pe la partea inferioară. Aceasta trece printr-un schimbător de căldură, unde este încălzită cu ajutorul soluției ce provine de la coloana de stripare, unde are loc desorbția, și, apoi, este introdusă în coloana de stripare.

Pe la partea superioară a striperului, se evacuează gazele acide, împreună cu vaporii de apă. Acestea sînt răcite, iar condensul este refluxat, în striper. Gazele acide răcite pot fi trimise la o instalație de valorificare, corespunzătoare. Soluția ce se colectează pe la baza striperului, după răcire, este reintrodusă în coloana de absorbție.

Gradul de purificare a gazelor prelucrate prin acest procedeu depinde de presiunea și temperatura de lucru, de raportul dintre hidrogenul sulfurat și bioxidul de carbon, existent în gazele supuse purificării, și de puritatea urmărită, pentru gazele prelucrate.

Agenții de absorbție utilizați nu sînt corosivi și au presiuni parțiale de vapori foarte mici, așa încît pierderile de soluții sînt minime. Solubilitatea, foarte redusă, a hidrocarburilor, în soluțiile de agenți de absorbție folosiți în acest procedeu, duce la pierderi minime de hidrocarburi.

O instalație de purificare a gazelor cu o capacitate de prelucrare de 3,5 mil. m³/zi, conținînd 21% bioxid de carbon și 0,8% hidrogen sulfurat, pentru a reduce conținutul de hidrogen sulfurat, la sub 100 p.p.m., este estimată la prețuri 1979, pe piața vest-europeană, la circa 12 mil. dolari.

Procedeul descris este industrializat, în peste 100 de instalații, printre acestea figurînd și instalații de purificare a gazelor provenite din gazeificarea cărbunilor.

c. Procedeul Amisol – Lurgi

Acest procedeu permite desulfurarea selectivă, sau completă, a gazelor de sinteză sau a gazelor naturale, avînd un conținut mic pînă la mijlociu de bioxid de carbon și hidrogen sulfurat. Acest procedeu permite eliminarea bioxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat, a sulfurii de carbonil și a altor compuși organici ai sulfului, conținutul rezidual în sulf a gazelor purificate putînd fi redus, pînă la 0,1 p.p.m., iar cel de bioxid de carbon, pînă la 5 p.p.m. Prin reabsorbție selectivă, hidrogenul sulfurat extras poate fi concentrat, pînă la 60% vol.

Ca agent de absorbție, în acest procedeu, se folosește un amestec de monoetanol și dietanolamine, sau de alchilamine secundare, în metanol, care are rolul de solvent. Absorbția are loc la temperatura mediului înconjurător, iar desorbția, la temperaturi de sub 100°C.

Procedeul descris constă din introducerea gazelor, supuse purificării, într-un absorber, în contracurent cu agentul de absorbție menționat. Desorbția compușilor cu sulf și a bioxidului de carbon, din agentul de absorbție folosit, constă din striparea acestuia cu vapori de metanol. Agentul de absorbție, astfel regenerat, este reintrodus, după răcire, în circuit. Gazele evacuate din striper, conținînd vapori de alcool și compuși ai sulfului, precum și bioxid de carbon, sînt răcite, cu condensarea și recuperarea metanolului. În continuare, pentru recuperarea urmelor de vapori de metanol din gazele astfel separate, acestea sînt spălate cu apă, amestecul de alcool-apă fiind supus, apoi, distilării, pentru recuperarea și reciclarea metanolului.

O instalație de purificare a gazelor de sinteză, obținute din reziduuri petroliere grele și destinate sintezei metanolului, prezintă următorii indicatori tehnico-economici:

Natura impurităților	Conținutul în impurități al gazelor	
	brute, % vol	purificate, p.p.m. vol
Hidrogen sulfurat	1,46	0,1
Sulfură de carbonil	0,06	0,1
Bioxid de carbon	4,58	5

Consumurile specifice de utilități, pentru 100 000 Nm³ gaze brute, sînt următoarele:

Energie electrică, kWh 700
Apă de răcire, mil. kJ 25
Energie termică, mil. kJ 53

Procedeul descris este aplicat în 3 instalații industriale.

d. Procedeul Benfild – Union Carbide

Acest procedeu permite eliminarea bioxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat și a sulfurii de carbonil, din gazele naturale substituite, obținute prin oxidarea parțială a cărbunelui sau a țițeiului, sau prin procedee de reformare.

Prin separarea selectivă, în continuare, a hidrogenului sulfurat, din amestecul de hidrogen sulfurat — bioxid de carbon, se obține un gaz, cu un conținut ridicat de hidrogen sulfurat, apt pentru recuperarea sulfului elementar.

Ca agent de absorbție, se folosește o soluție de carbonat de potasiu, conținînd o serie de aditivi, proprii procedeului. Absorbția bioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat decurge la presiuni, între 7 și 140 at, într-o coloană cu talere sau cu umplutură. După absorbție, soluția este evacuată și, după aducerea ei la presiunea atmosferică, trecută printr-o coloană de stripare, în care are loc desorbția. Soluția, astfel regenerată, este reintrodusă, sub presiune, în coloana de absorbție. Conform afirmațiilor autorilor, procedeul descris este economic, în cazul unor gaze brute, cu un conținut ridicat de bioxid de carbon și hidrogen sulfurat (de regulă cu un conținut total între 5 și 50%).

Existența unor vapori de apă, în gazele supuse purificării, precum și a unor hidrocarburi superioare, nu creează dificultăți în aplicarea procedeului. De asemenea, nici temperaturile ridicate (pînă la 200°C) ale gazelor supuse purificării nu constituie un impediment. Investiția specifică, în cazul unor instalații de purificare de mare capacitate, este apreciată la 4 500 $ /1 000 m³/ zi bioxid de carbon și hidrogen sulfurat separat.

Procedeul descris este aplicat, pe scară industrială, în peste 500 de instalații, din care, 30 de instalații sînt destinate purificării gazelor naturale și 210 instalații purificării gazelor naturale substituite și a celor de sinteză, provenite din oxidarea parțială sau din procesul de reformare.

(Continuare în nr. 3/1984)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR

Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b

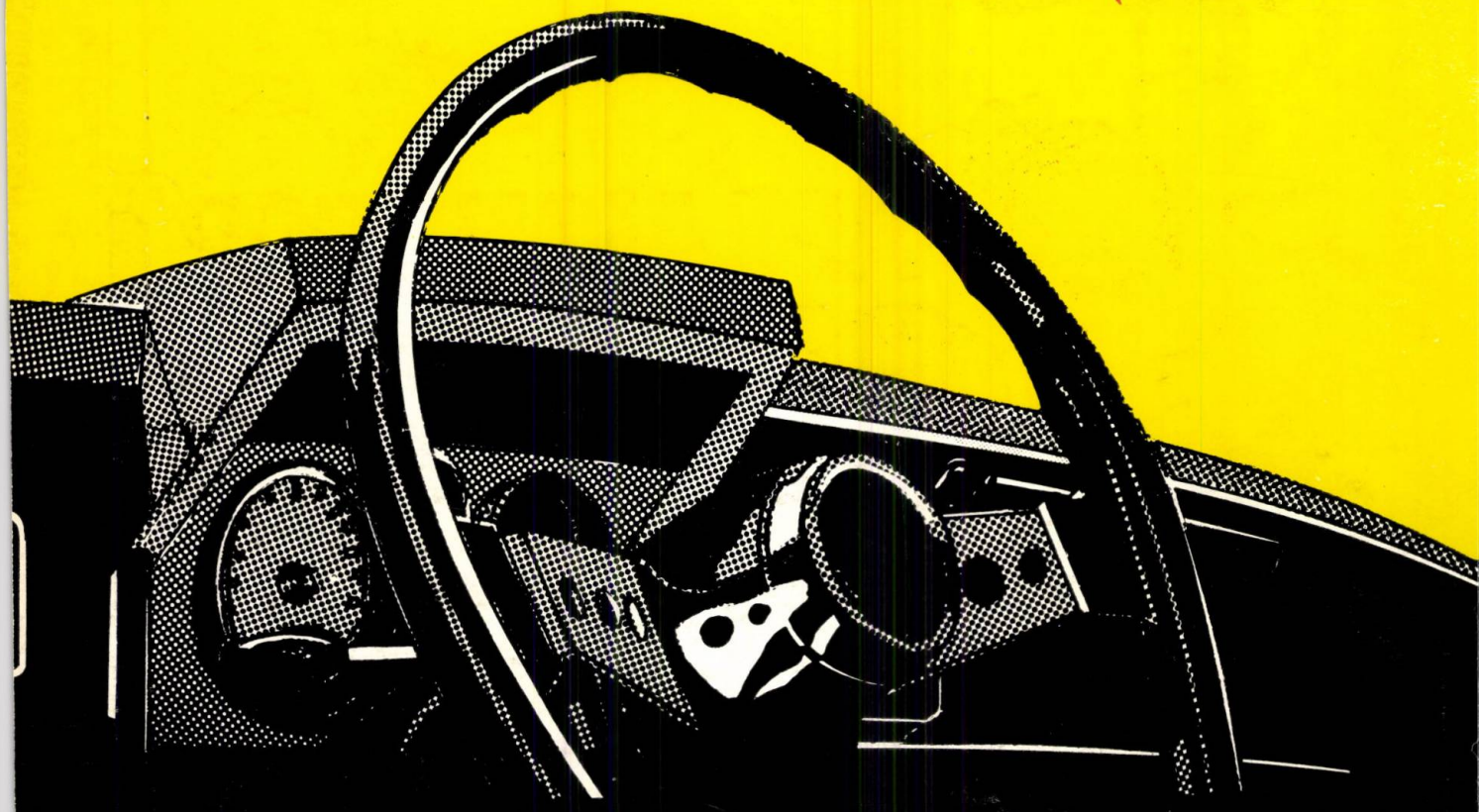
APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE

1984 JUN 1 3



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.

They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.

Exceptional performance and stability.

They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

martie 1984
vol. 35 pag. 193—288
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (3) 193—288 (1984)

3

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- şampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obţinut din larve de trîntori şi din conţinutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea şi menţinerea echilibrului metabolic al epidermei, influenţînd circulaţia sîngelui la nivelul stratului germinator, menţinerea apei necesare în ţesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor şi a proceselor de cheratinizare şi cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, Bucureşti
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, Bucureşti
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

martie 1984
vol. 35 pag. 193—288
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (3) 193—288 (1984)

3

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

S. OPREA, A. AZZOUZ, E. DUMITRIU şi N. NAUM
Disproporţionarea toluenului pe catalizatori polifuncţionali. III. Studiul activităţii şi selectivităţii unor catalizatori zeolitici schimbaţi cu cationi metalici polivalenţi 197

R. BACALOGLU, A. MORARU, E. LUNGU şi M. VANCEA
Cristale lichide. III. Sinteza şi caracterizarea unor N-(4'-*n*-alcoxibenziliden)-4-*n*-alchilaniline cu caracter de cristale lichide 202

I. PONORAN
Sinteza unor produse superficial active pe bază de condensări ale formaldehidei. III. Produse de condensare a formaldehidei cu acizi graşi, poliglicoli şi amine 207

G. GHERASIM, S. PECINCU şi I. ZUGRĂVESCU
1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina. II. Studiul proceselor de rearanjare şi scindare a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei, în diferite condiţii de reacţie 212

S. STERNBERG, V. BRÂNZOI şi D. MARA
Oxidarea anodică a acizilor ortanilic şi metanilic pe electrozi de platină lucioasă 216

M. LECA şi A. LECA
Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor. IV. Efectul masei moleculare asupra eficienţei şi degradarea mecanică 221

E. SĂLCIANU, D. GEANĂ şi E. PINCOVSCHI
Echilibrul chimic în procesele de reducere a bioxidului de sulf. I. Reducerea bioxidului de sulf cu hidrogen 226

C. HAGIU, I. GRIGORIU şi C. CALISTRU
Modelarea procesului şi reactoarelor pentru oxidarea catalitică a amoniacului 233

P. VASILESCU şi D. V. NICOLAU
Model matematic şi program de calcul pentru instalaţia de evaporare multiplă 239

L. CHELMU, C. CRĂCIUN şi G. CIUCĂ
Utilizarea metodei gaz-cromatografice pentru determinarea conţinutului de ftalidă şi anhidridă maleică din anhidrida ftalică 244

D. MOGA şi G. BOGDAN
Combaterea degajărilor de pulberi la fabricarea cărămizilor refractare 249

V. PRĂVARIU
Calculul rezervoarelor sferice sprijinite ecuatorial, la sarcini orizontale şi deformaţii împiedicate 254

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, M. VOLOSNIC şi M. VICOL
Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. III 260

SCURTE COMUNICĂRI

I. POPOVICI, V. DORNEANU, M. STAN şi R. CUCIUREANU
Determinarea spectrofotometrică a nitrazepamului 266

D. CIOBANU şi A. CECAL
Studiul influenţei anionului asupra procesului de extracţie a unor metale cu ulei de tall 267

F. IONESCU
Eliminarea interferenţei Al^{3+} la determinarea spectrofotometrică a F^- din aer cu reactivul La-alizarin complexon 268

Brevete 201, 225, 232, 238, 269 ● Cronică 196, 253 ● Din ţările socialiste 276 ● Documentare 277 ● Noutăţi pe meridiane 270 ● Recenzii 206, 211, 248, 286

Coperta: Întreprinderea de prelucrare mase plastice—Bucureşti. Un aspect din interior

CONTENTS

S. OPREA, A. AZZOUZ, S. DUMITRIU, N. NAUM

Toluene Disproportionation on Polyfunctional Catalysts. III. Study on the Activity and Selectivity of Some Zeolitic Catalysts Changed with Polyvalent Metal Cations 197

R. BACALOGLU, A. MORARU, E. LUNGU, M. VANCEA

Liquid Crystals. III. Synthesis and Characterization of Some N-(4'-*n*-alcoxybenzylidene)-4-*n*-alkylaniline Having a Liquid Crystal Character 202

I. PONORAN

Synthesis of Some Surface Active Products Based on the Condensation of Formic Aldehyde. III. Products of Formic Aldehyde Condensation with Fat Acids, Polyglycols and Amines 207

G. GHERASIM, S. PECINCU, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacryloil)hydrazine. II. Study of the Rearrangement and Splitting of 1,2-bis(3-carboxiacryloil)hydrazine Processes Under Different Conditions of Reaction 212

S. STERNBERG, V. BRÂNZOI, D. MARA

Anodic Oxidation of the Orthanylic and Methanylic Acids on Smooth Platinum Electrodes 216

M. LECA, A. LECA

Reduction of Pressure Loss in Flowing Liquids by Means of Additives. IV. Effect of Molecular Mass on the Efficiency and on the Mechanical Degradation 221

E. SĂLCIANU, D. GEANĂ, E. PINCOVSCHI

Chemical Equilibrium in the Processes of Sulphur Dioxide Reduction. I. Reduction of Sulphur Dioxide with Hydrogen 226

C. HAGIU, I. GRIGORIU, C. CALISTRU

Modelling of the Process and of the Reactors for Ammonia Catalytic Oxidation 233

P. VASILESCU, D. V. NICOLAU

Mathematical Model and Calculus Programme for the Multiple Evaporation Installation 239

L. CHELMU, C. CRĂCIUN, G. CIUCĂ

Use of the Gas-chromatographic Method in the Determination of the Phthalide and Maleic Anhydride Content from the Phthalic Anhydride 244

D. MOGA, G. BOGDAN

Fighting of Powders Resulting at Heat Resistant Bricks Manufacturing 249

V. PRĂVARIU

Calculus of Spherical Tanks Equatorially Holded, Under Horizontal Load and Restrained Deformations 254

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, M. VOLOŞNIC M. VICOL

Reductive Abiotic Fixation of Molecular Nitrogen. III 260

BRIEF REPORTS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, M. STAN, R. CUCIUREANU

Spectrophotometric Determination of Nitrazepame 266

D. CIOBANU, A. CECAL

Study on the Anione Influence on the Process of Extraction of Some Metals with Tall Oil 267

F. IONESCU

Elimination of Al^{3+} Interferrence in the Spectrophotometric Determination of F^- From Air with the Reactive La-alizarin Complexon 268

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Plastics Processing Plant—Bucureşti. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

С. ОПРЯ, А. АЗЗУЗ, Е. ДУМИТРИУ, Н. НАУМ

Диспропорционирование толуола на полифункциональных катализаторах. III. Изучение активности и селективности некоторых цеолитных катализаторов, обмененных поливалентными металлическими катионами. 197

Р. БАКАЛОГЛУ, А. МОРАРУ, Е. ЛУНГУ, М. ВАНЧА

Жидкие кристаллы. III. Синтез и характеристика некоторых N-(4'-*н*-алкоксибензилиден)-4-*н*-алкиланилинов, имеющих характер жидких кристаллов 202

И. ПОНОРАН

Синтез некоторых поверхностноактивных веществ на основе конденсации формальдегида. III. Продукты конденсации формальдегида с жирными кислотами, полигликолями и аминами 207

Г. ГЕРАСИМ, С. ПЕНЧУ, И. ЗУГРЭВЕСКУ

1,2-Бис(3-карбоксиакрилоил)гидразин. II. Изучение процессов перестановки и расщепления 1,2-бис(3--карбоксиакрилоил) гидразина в различных условиях реакции 212

С. ШТЕРНБЕРГ, В. БРЫНЗОЙ, Д. МАРА

Анодное окисление органиловой и метаниловой кислот на глянцевых платиновых электродах 216

М. ЛЕКА, А. ЛЕКА

Сокращение потерь давления при течении жидкостей с помощью аддитивов. IV. Эффект молекулярной массы на эффективность и механическую деградацию 221

Е. СЭЛЬЧАНУ, Д. ДЖАНЭ, Е. ПИНКОВСКИ

Химическое равновесие в процессах восстановления двуокиси серы. I. Восстановление двуокиси серы водородом 226

К. ХАДЖИУ, И. ГРИГОРИУ, К. КАЛИСТРУ

Моделирование процесса и реакторов для каталитического окисления аммиака 233

П. ВАСИЛЕСКУ, Д. В. НИКОЛАУ

Математическая модель и вычислительная программа для установки многократного выпаривания 239

Л. КЕЛЬМУ, К. КРЭЧУН, Г. ЧУКЭ

Применение газ-хроматографического метода для определения содержания фталида и малеинового ангидрида в фталевом ангидриде 244

Д. МОГА, Г. БОГДАН

Борьба с пылевыделением в производстве огнеупорных кирпичей 249

В. ПРЭВАРЮ

Расчёт сферических резервуаров, опирающихся экваториально на горизонтальное усилие и заторможенные деформации 254

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

М. СТРЭЖЕСКУ, С. ЖЕЛЕРЮ, Ф. МЭРДЖИНЯНУ, М. ВОЛОШНИК, М. ВИКОЛЬ

Восстановительная, абиотическая фиксация молекулярного азота. III 260

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ПОПОВИЧ, В. ДОРНЯНУ, М. СТАН, Р. КУЧУРЯНУ

Спектрофотометрическое определение нитрозепама 266

Д. ЧОБАНУ, А. ЧЕКАЛ

Изучение влияния аниона на процесс экстракции некоторых металлов талловым маслом 267

Ф. ИОНЕСКУ

Предотвращение интерференции Al^{3+} при спектрофотометрическом определении F^- из воздуха с помощью реактива La-ализарин комплексон 268

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202. România
ОБЛОЖКА: Предприятие обребатки пластмассов Бухарест. Внумренний вид

INHALT

S. OPREA, A. AZZOUZ, E. DUMITRIU, N. NAUM

Disproportionierung des Toluols auf Polyfunktionskathalysatoren. III. Untersuchung der Wirksamkeit und der Selektivität einiger mit polyvalenten Metallkathalysatoren ausgetauschter zeolithischer Kathalysatoren 197

R. BACALOGLU, A. MORARU, E. LUNGU, M. VANCEA

Flüssige Kristalle. III. Synthese und Charakterisierung einiger N-(4′-*n*-Alkoxybenziliden)-4-*n*-alkylaniline mit Eigenschaften von flüssigen Kristallen 202

I. PONORAN

Synthese einiger oberflächenaktiver Produkte auf Basis von Kondensation des Formaldehyds. III. Polykondensationsprodukte des Formaldehyds mit Fettsäuren, Polyglykolen und Aminen 207

G. GHERASIM, S. PECINCU, I. ZUGRĂVESCU

1,2-Bis(3-Carboxyakryloil)hydrasin. II. Untersuchung der Umordnungs- und Spaltungsprozesse des 1,2-Bis(3-Carboxyakryloil) hydrasins in verschiedenen Reaktionsbedingungen 212

S. STERNBERG, V. BRÂNZOI, D. MARA

Anode Oxydation der Ortanyl- und Metanylsäuren auf blanken Platinelektroden 216

M. LECA, A. LECA

Verminderung der Druckverluste beim Fliessen der Flüssigkeiten mit Hilfe der Aditive. IV. Die Wirkung der Molekularmasse auf die Wirksamkeit und auf die mechanische Schädigung 221

E. SĂLCIANU, D. GEANĂ, E. PINCOVSCHI

Das chemische Gleichgewicht in den Reduktionsprozessen des Schwefeldioxyds. I. Reduzierung des Schwefeldioxyds mit Wasserstoff 226

C. HAGIU, I. GRIGORIU, C. CALISTRU

Modellierung des Prozesses und der Reaktoren für die kathalytische Oxydation des Ammoniaks 233

P. VASILESCU, D. V. NICOLAU

Mathematisches Modell und Rechnungsprogramm für eine vielfältige Verdampfungsanlage 239

L. CHELMU, C. CRĂCIUN, G. CIUCĂ

Verwendung der gas-chromatographischen Methode zur Bestimmung des Phtalid- und Maleinsäureanhydridgehaltes aus dem Phtalsäureanhydrid 244

D. MOGA, G. BOGDAN

Bekämpfung der Staubbefreiung bei der Herstellung der feuerfesten Ziegel 249

V. PRĂVARIU

Berechnung der sphärischen äquatorial unterstützten Tanks bei waagerechten Belastungen und behinderten Verformungen 254

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, M. VOLOȘNIC, M. VICOL

Reduktive, abiotische Umlagerung des molekularen Stickstoffs. III 260

KURZBERICHTE

I. POPOVICI, V. DORNEANU, M. STAN, R. CUCIUREANU

Spektrophotometrische Bestimmung des Nitrazepams 266

D. CIOBANU, A. CECAL

Untersuchung des Einflusses des Anions auf den Extraktionsprozess einiger Metalle mit Tallöl 267

F. IONESCU

Beseitigung der Interferenz des Al^{3+} bei der spektrophotometrischen Bestimmung des F^- aus der Luft mit Hilfe des Reaktivs La-alizarin complexon 268

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

TITELBILD: Das Unternchmen für Verarbeitung der Kunststoffe – Bukarest. Innenansicht

SOMMAIRE

S. OPREA, A. AZZOUZ, E. DUMITRIU, N. NAUM

Disproportionnation du toluène sur catalyseurs polyfonctionnels. III. Etude de l'activité et de la sélectivité de quelques catalyseurs zéolithiques échangés avec cations métalliques polyvalents 197

R. BACALOGLU, A. MORARU, E. LUNGU, M. VANCEA

Cristaux liquides. III. Synthèse et caractérisation de quelques N-(4′-*n*-alcoxybenzylidène)-4-*n*-alkylanilines à caractère de cristaux liquides 202

I. PONORAN

Synthèse de quelques produits superficiellement actifs à base de condensations de la formaldéhyde. III. Produits de condensation de la formaldéhyde à acides gras, polyglycols et amines 207

G. GHERASIM, S. PECINCU, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxyacryloïl)hydrazine. II. Etude des processus de réarrangement et scission de la 1,2-bis(carboxyacryloïl) hydrazine, en diverses conditions de réactions 212

S. STERBERG, V. BRÂNZOI, D. MARA

Oxidation anodique des acides ortanilique et méthanilique sur électrodes de platine luisante 216

M. LECA, A. LECA

Réduction des pertes de pression à l'écoulement des liquides à l'aide des additifs. IV. Effet de la masse moléculaire sur l'efficience et la dégradation mécanique 221

E. SĂLCIANU, D. GEANĂ, E. PINCOVSCHI

Equilibre chimique dans les processus de réduction du bioxyde de soufre. I. Réduction du bioxyde de soufre avec l'hydrogène 226

C. HAGIU, I. GRIGORIU, C. CALISTRU

Modelage du processus et des réacteurs pour l'oxydation catalytique de l'ammoniac 233

P. VASILESCU, D. V. NICOLAU

Modèle mathématique et programme de calcul pour l'installation d'évaporation multiple 239

L. CHELMU, C. CRĂCIUN, G. CIUCĂ

Utilisation de la méthode gaz-chromatographique pour la détermination du contenu de phtalide et d'anhydride maléique de l'anhydride phtalique 244

D. MOGA, G. BOGDAN

Lutte contre les dégagements de poudres à la fabrication des briques réfractaires 249

V. PRĂVARIU

Calcul des réservoires sphériques à appui équatorial, à charges horizontales et déformations empêchées 254

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, M. VOLOȘNIC, M. VICOL

Fixation réductive, abiotique de l'azote moléculaire. III 260

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, M. STAN, R. CUCIUREANU

Détermination spectrophotométrique du nitrazèpame 266

D. CIOBANU, A. CECAL

Etude de l'influence de l'anion sur le processus d'extraction de quelques métaux avec l'huile de tall 267

F. IONESCU

Elimination de l'interférence Al^{3+} à la détermination spectrophotométrique du F^- de l'air avec le réactif La-alizarine complexon 268

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: L'entreprise d'usinage des matières plastiques – Bucarest. Aspect intérieur

CRONICĂ

Microsimpozion ICECHIM — 1984

În zilele de 27—28 ianuarie 1984, la Institutul de Cercetări Chimice ICECHIM — Bucureşti, s-au desfăşurat lucrările manifestării ştiinţifice anuale „Microsimpozion — ICECHIM — 1984". Deşi este rezultatul unei iniţiative relativ recente a Consiliului Ştiinţific al Institutului de Cercetări Chimice, microsimpozionul, la cea de-a patra ediţie a sa, a dovedit că este o manifestare cu un statut bine definit nu numai în contextul vieţii ştiinţifice a institutului ci şi în viaţa chimiei româneşti.

Organizat la începutul anului 1984 microsimpozionul a constituit practic o dare de seamă asupra activităţii ştiinţifice şi tehnologice desfăşurate de cercetători în anul 1983. Cele 250 de comunicări au fost repartizate în 13 secţiuni care reflectă preocupările ştiinţifice actuale sau de perspectivă ale institutului: Sinteze polimeri; Modificare polimeri; Caracterizare polimeri; Catalizatori şi reacţii catalizate; Chimie fizică; Inginerie chimică; Metode şi modele matematice; Biotehnologie; Electrochimie; Substanţe active de suprafaţă; Chimie şi tehnologie organică; Chimie analitică şi caracterizări; Îngrăşăminte chimice.

Lucrările prezentate în cadrul secţiunilor de polimeri au oferit prilejul evidenţierii importanţei acestui domeniu în contextul preocupărilor generale ale institutului. Sinteza polimerilor este în continuare un aspect important al cercetărilor de polimeri, mai ales sub aspectul perfecţionării tehnologiilor existente şi îmbunătăţirii calităţii produselor ce se obţin, stabilirii parametrilor optimi de proces, sau valorificării complete a componenţilor fracţiunilor petroliere. Modificarea, în cele două forme ale ei, fizică sau chimică s-a relevat a fi o cale economică şi relativ simplă de diversificare sortimentală a gamei de polimeri produşi sau de ameliorare a caracteristicilor de prelucrare, de revalorificare a deşeurilor. Compoziţiile pe bază de polietilenă clorsulfonată rezistente în cîmp de iradiere, compoundurile bloc-copolimerilor butadien-stirenici cu alţi produşi polimerici, amestecurile folosite la obţinerea foliilor pentru agricultură sînt doar cîteva exemple de modificare fizică sau chimică a unor polimeri deja existenţi. Noi produse de stabilizare, catalizatori sau alte substanţe auxiliare au fost prezentate nu numai sub aspectul modului lor de acţiune cît mai ales în contextul preocupărilor la nivel naţional de înlocuire a produşilor de import. Metodele de caracterizare a polimerilor sînt un instrument indispensabil în orice încercare atît de sinteză a unor noi polimeri, cît şi de modificare a celor existente. Acest lucru a reieşit şi din conţinutul comunicărilor prezentate la secţiunea de caracterizare a polimerilor.

Studiul catalizatorilor este o preocupare de o deosebită importanţă practică mai ales în contextul crizei energetice actuale. Se remarcă lucrările privind obţinerea unor catalizatori pentru sinteza pe căi neconvenţionale a purtătorilor energetici pornind de la materii prime, ca: metanol, oxid de carbon sau etanol. Descompunerea catalitică a apei este o preocupare a cercetării fundamentale de prim ordin nu numai la noi în ţară ci şi pe plan mondial. O pondere însemnată au avut, de asemenea, comunicările privind caracterizarea prin diferite metode a catalizatorilor şi stabilirea modului lor de acţiune.

Lucrările comunicate în secţiunea de chimie-fizică au demonstrat, prin tematica abordată, contribuţia acestui domeniu la rezolvarea unor probleme practice şi de actualitate ale industriei chimice şi ale economiei în general. Au fost abordate probleme privind termodinamica reacţiilor de piroliză, căldurile de combinaţie şi de formare a unor intermediari organici, utilizarea ultrasunetelor în chimie. S-au prezentat rezultate experimentale obţinute în studiul unor oxizi sau amestecuri de oxizi pe bază de SnO_2, al zeoliţilor Na—A, al acoperirilor vitroase netradiţionale, al echilibrului chimic şi cineticii reacţiei de trimerizare a formaldehidei, al relaţiei între structură şi proprietăţi în cazul agenţilor de expandare şi plastifiere a unor betoane speciale.

În cadrul secţiunii de inginerie chimică s-au prezentat comunicări privind atît modalităţi de determinare experimentală a unor date necesare bunei funcţionări tehnologice a instalaţiilor existente, precum şi preocupările pentru construcţia şi realizarea optimă din punct de vedere tehnologic a unor noi instalaţii micropilot sau pilot. Utilizarea radiotrasorilor s-a dovedit a fi o metodă eficientă de stabilire a regimului hidrodinamic la curgerea policaprolactamei; interes deosebit au prezentat o serie de aspecte ale determinării duratelor de staţionare în reactoare de laborator sau datele privind optimizarea unei coloane de distilare pe baza datelor cromatografice la recuperarea acenaftenei din gudroane.

Se remarcă, în secţiunea de metode şi modele matematice, cercetările privind stabilirea unui model cinetic global, pentru conversia metanolului la olefine, folosirea transformatei Walsh-Hadaward la prelucrarea datelor experimentale, stabilirea modelului cinetic pentru procesul de transesterificare, aplicat la sinteza policarbonatului, utilizarea microcalculatoarelor programabile la interpretarea datelor de cinetică omogenă, sau simularea, pe bază de model, a procesului de transfer termic, în pompele de căldură. Trebuie, de asemenea, remarcat şi faptul că metodele matematice au constituit instrumentul de investigare folosit şi în comunicări prezentate în alte secţiuni.

Comunicările secţiunii de biotehnologie reflectă una din direcţiile de cercetare privind valorificarea complexă a bazei de materii prime netradiţionale şi folosirea proceselor biochimice în rezolvarea problemelor complexe ale economiei. Au fost prezentate cercetările efectuate pentru obţinerea tuturor componentelor necesare elaborării unui flux tehnologic pentru sinteza alcoolului etilic şi a proteinei monocelulare, din hidrolizate din corzi de viţă de vie, precum şi cele privind imobilizarea unor enzime, prin copolimerizarea în emulsie a unor monomeri vinilici.

În secţiunea de electrochimie, s-au prezentat rezultatele cercetărilor de realizare a unei instalaţii micropilot pentru sinteza hidrochinonei pe cale electrochimică, unele aspecte ale coroziunii electrochimice, a electrocatalizatorilor, sau locul acumulatorului zinc—clor în problematica energetică actuală. În mod tradiţional, cercetările în domeniul detergenţilor, al obţinerii şi caracterizării unor substanţe tensioactive au format obiectul secţiunii de substanţe active de suprafaţă. Se remarcă, în această secţiune, preocupările deosebite pentru asimilarea unor produşi de import, de mic tonaj, dar de mare importanţă practică, cum sînt: inhibitori de coroziune, emolienţi sau agenţi de degresare, pentru industria pielăriei.

Lucrările prezentate în secţiunea de chimie şi tehnologie organică au abordat aspecte practice şi teoretice de mare importanţă. Lucrările tratînd recuperarea compuşilor fenolici din resurse coxochimice, implicaţii ale recirculării toluenului la hidrodezalchilarea polialchilaromatelor C_{9+}, sau cele privind oxidarea unor derivaţi aromatici şi descompunerea hidroperoxizilor reprezintă preocupări concrete privind valorificarea superioară a bazei de materii prime şi elaborarea unor procedee chimice originale.

Chimia analitică şi metodele de caracterizare sînt un instrument indispensabil în abordarea oricărei cercetări. Lucrările prezentate în această secţiune au evidenţiat, încă o dată, aceste aspecte, prin comunicarea unor noi metode de analiză, sau de investigaţie fizico-chimică. La secţiunea de îngrăşăminte chimice, au fost comunicate o serie de rezultate obţinute în elaborarea şi valorificarea unor produse din industria de îngrăşăminte.

Prin desfăşurarea lucrărilor sale, microsimpozionul a fost nu numai un prilej de evidenţiere, de către majoritatea colectivelor de cercetare, a rezultatelor obţinute, dar a constituit, în acelaşi timp, şi un cadru organizat de dezbatere a datelor prezentate. Discuţiile purtate pe marginea rezultatelor experimentale au permis, în unele cazuri, paralel cu evidenţierea modului de abordare, schiţarea unor noi modalităţi de abordare a problemelor şi de interpretare a datelor. Aşa cum s-a subliniat şi la şedinţa de deschidere a microsimpozionului, lucrările prezentate spre comunicare au abordat o tematică foarte largă, determinată de necesităţile actuale ale economiei noastre naţionale.

V. GRUBER

SPIRIDON OPREA
ABDELKRIM AZZOUZ
EMIL DUMITRIU
NICOLAE NAUM

Disproporționarea toluenului pe catalizatori polifuncționali

III. Studiul activității și selectivității unor catalizatori zeolitici schimbați cu cationi metalici polivalenți

C.Z.: 661.183.124:547.533:66.097.3

Procesul de disproporționare a toluenului a fost realizat pe catalizatori de tip faiazitic, modificați cu lantan, ceriu, cobalt sau stronțiu. S-a urmărit influența naturii cationului, a gradului de schimb, a temperaturii, precum și a raportului molar azot/toluen asupra conversiei toluenului și a selectivității. Activități remarcabile s-au observat la zeoliții conținînd lantan, cobalt sau ceriu. Catalizatorii conținînd cobalt sau stronțiu favorizează procesul de piroliză. O selectivitate deosebită față de reacția de disproporționare s-a obținut pentru catalizatorii ce conțin ceriu.

The disproportionation process of toluene was carried out on Y-zeolites modified with lanthane, cerium, cobalt and strontium. The influence of cation nature, degree of ion-exchange, temperature and molar ratio nitrogen /toluene on toluene conversion and selectivity was followed. Remarkable activities for the zeolites containing lanthane, cobalt and cerium were observed. The catalysts containing cobalt and strontium promote dealkylation and pyrolysis processes. A good selectivity for toluene disproportionation was obtained with Ce-zeolites.

Процесс диспропорционирования толуола осуществлялся на фаязитных катализаторах с лантаном, церием, кобальтом или стронцием. Было исследовано влияние природы катиона, степени обмена, температуры, а также молярного соотношения азот/толуол на конверсию толуола и селективность. Существенной активностью обладают цеолиты, содержащие лантан, кобальт или церий. Кобальтовые или стронциевые катализаторы благоприятствуют процессу пиролиза. Особую селективность в отношении реакции диспропорционирования проявляют катализаторы, содержащие церий.

Procesele de disproporționare ale toluenului au fost conduse pe diverse tipuri de catalizatori. Activități deosebite au fost observate la faiaziți și mordeniți, zeoliți cu conținut relativ redus în alumină [1—8]. Activitatea acestor catalizatori este direct legată de aciditatea lor. Reacția de disproporționare a toluenului are nevoie de o aciditate relativ ridicată în raport cu cea necesară proceselor de demetilare. Datele experimentale au arătat că centrele protonice favorizează reacția de disproporționare, pe cînd centrele Lewis favorizează demetilarea [9].

Dacă contribuția zeoliților sintetici în realizarea procesului de disproporționare este indiscutabilă, în schimb influența naturii cationilor din rețeaua cristalină este obiectul a numeroase investigații de actualitate. În acest sens pot fi evidențiate rezultatele obținute cu site moleculare modificate cu pămînturi rare [10—17].

În acest sens, această lucrarea are drept scop urmărirea activității și selectivității unor zeoliți de tip faiazitic schimbați cu lantan, ceriu, cobalt și stronțiu. În același timp s-a urmărit dependența acestor proprietăți de temperatură, de raportul molar azot/toluen (N_2/T), precum și de gradul de schimb al catalizatorilor respectivi.

Partea experimentală

Catalizatorii au fost preparați pe bază de faiazit NaY cu un raport $SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}4$ mol/mol (zeolit LZ-452, firma Ventron).

Schimbul cationic s-a efectuat cu soluții apoase 10% g/g de $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ și $Sr(NO_3)_2$. În prealabil, zeoliții au fost aduși în forma NH_4NaY. Gradul de schimb a fost determinat flamfotometric cu ajutorul unui aparat de tip A.A.S.-1 Karl Zeiss Jena. În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile catalizatorilor.

Procesul de disproporționare a toluenului a fost condus într-un reactor tubular de Pyrex conținînd un strat fix de 6,6 g de catalizator. Dimensiunile granulelor au fost de 1×1—2 mm. Schema de principiu a instalației a fost descrisă în detaliu în lucrări anterioare [11, 12].

Dr. ing. SPIRIDON OPREA, dr. ing. ABDELKRIM AZZOUZ, dr. ing. EMIL DUMITRIU și dr. chim. NICOLAE NAUM, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică Organică.

Tabelul 1

CATALIZATORII FOLOSIȚI ȘI GRADUL LOR DE SCHIMB. ($NaLaY_3$ ȘI $NaCeY_3$ N-AU FOST PRETRATAȚI CU NH_4Cl).

Catalizatori	Condiții de schimb			Gradul de schimb, %Na
	t, h	T, °C	conc. sol., %g/g	
NaY	0	—	—	0
NaSrY	24	24	10 (Sr^{2+})	73,7
NaCoY	24	85	10 (Co^{2+})	69,0
$NaCeY_1$	24	85	10 (Ce^{3+})	75,2
$NaCeY_2$	24	85	7,5 (Ce^{3+})	73,1
$NaCeY_3$	4	85	7,5 (Ce^{3+})	69,8
$NaCeY_4$	12	15	7,5 (Ce^{3+})	56,0
$NaCeY_5$	2	85	5 (Ce^{3+})	35–45
$NaLaY_1$	24	85	10 (La^{3+})	73,9
$NaLaY_2$	24	85	7,5 (La^{3+})	72,6
$NaLaY_3$	4	85	7,5 (La^{3+})	70,9
$NaLaY_4$	12	15	7,5 (La^{3+})	53,7

Tabelul 2

INFLUENȚA NATURII CATIONULUI DE SCHIMB ASUPRA PERFORMANȚELOR CÎTORVA CATALIZATORI (T = 440°C, WHSV = 0,7h , N_2/T = 0,135 MOL/MOL).

Catalizator	NaCoY	NaSrY	$NaLaY_2$	$NaCeY_2$	NaY
Conv.	53,4	8,8	56,0	52,0	0,4
B	31,5	5,0	32,8	27,1	0,2
T	46,1	91,2	44,0	48,0	99,6
p-X	5,5	1,03	5,4	7,0	—
m-X	10,1	1,90	9,8	11,2	—
o-X	4,05	0,40	4,8	4,7	—
TMB	2,75	0,47	3,20	2,00	—
Cocs (%g/g)	2,39	3,74	1,90	1,02	0,01
B/X	1,60	1,52	1,64	1,18	1,00
B/(X + 2 TMB)	1,25	1,17	1,24	1,01	1,00
p-X/X	0,28	0,309	0,270	0,308	—
m-X/X	0,514	0,551	0,490	0,485	—
o-X/X	0,206	0,140	0,240	0,207	—

Probele sînt recuperate după un timp de contact de 90 min. și analizate cromatografic pe un aparat de tip CHROM-4 echipat cu un detector de termoconductibilitate. Coloana este formată de dinonilftalat și bentone 34 pe un suport chromosorb WAWS și are o lungime de 4,7 m și un diametru interior de 4 mm. Drept gaz purtător s-a folosit hidrogenul.

Rezultate și discuții

După cum se observă din tabelul 2, schimbul cationic cu lantan, ceriu, cobalt și la un grad mai mic cu stronțiu, s-a dovedit foarte avantajos. Creșterea conversiei la grade de schimb ridicate poate fi pusă pe seama măririi acidității [18]. Zeolitul de plecare NaY prezintă o activitate neînsemnată față de cei modificați.

Cele mai mari conversii au fost obținute cu ajutorul catalizatorilor conținînd lantan (56,0% mol), cobalt (53,4% mol) și ceriu (52,0% mol). Pentru aceleași condiții de desfășurare a procesului (T = 440°C, WHSV = 0,7h^{-1} și N_2/T = 0,13–0,14 mol/mol), aceste conversii globale se apropie de cea termodinamică, și anume 60% mol [19].

Nu numai activitatea, ci și distribuția produselor este puternic influențată de natura cationului. Abaterea acestei distribuții de la compoziția de echilibru poate fi pusă pe seama faptului că viteza fiecărei reacții este accelerată în mod diferit de catalizatorii utilizați. Astfel se constată că proporția de *p*-xilen în amestecul de xileni depășește cea de echilibru termodinamic (> 25% mol), pe cînd cea a izomerului orto este inferioară celei prescrise de termodinamica procesului global (<25% mol). Așadar, acești catalizatori prezintă o anumită selectivitate pentru formarea de *p*-xilen [20].

Catalizatorii modificați cu elemente din seria pămînturilor rare s-au dovedit de altfel mai selectivi decît cei schimbați cu elemente alcalino-pămîntoase sau tranziționale [21, 22]. Catalizatorul $NaCeY_2$ are o selectivitate deosebită față de reacția de disproporționare. Cantitățile de cocs depuse pe $NaLaY_2$ și $NaCeY_2$ (1,90 și 1,02 respectiv) sînt net inferioare celor obținute cu NaCoY și NaSrY. Aceasta se explică prin faptul că pămînturile rare promovează în mod deosebit formarea de centri Brönsted prin hidrare [9, 23]. După cum se știe, reacțiile implicînd ionii de carboniu au loc pe acest tip de centri, pe cînd reacțiile de distrugere (demetilare cracare) au loc pe centrele Lewis (neprotonate), cum este cazul metalelor tranziționale [21].

Cantitatea de cocs produsă pe NaSrY este deosebit de importantă (3,74% g/g), fiind cea mai mare comparativ cu alți catalizatori. Este foarte probabil ca activitatea acestui catalizator să fie inițial apreciabilă, însă cracarea fiind favorizată, apare o blocare rapidă a centrilor activi față de disproporționare.

Scăderea conversiei toluenului în timp este legată de blocarea progresivă a centrilor activi de către cocsul produs. Figura 1 prezintă evoluția în timp a activității zeoliților $NaLaY_1$ și $NaCeY_5$.

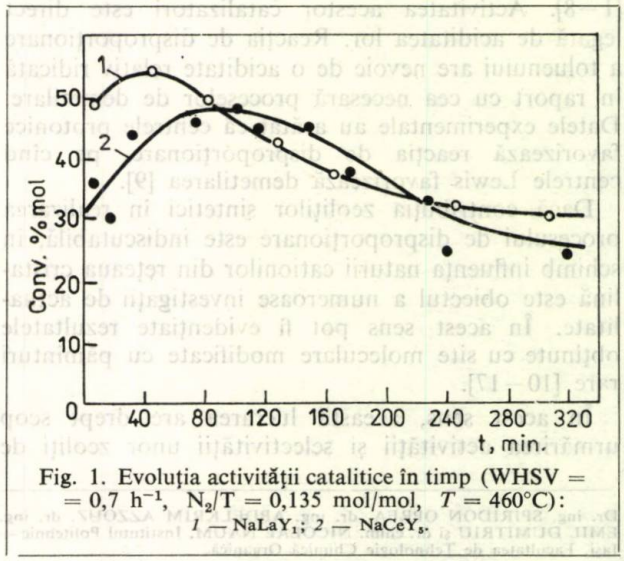


Fig. 1. Evoluția activității catalitice în timp (WHSV = 0,7 h^{-1}, N_2/T = 0,135 mol/mol, T = 460°C): *1* — $NaLaY_1$; *2* — $NaCeY_5$.

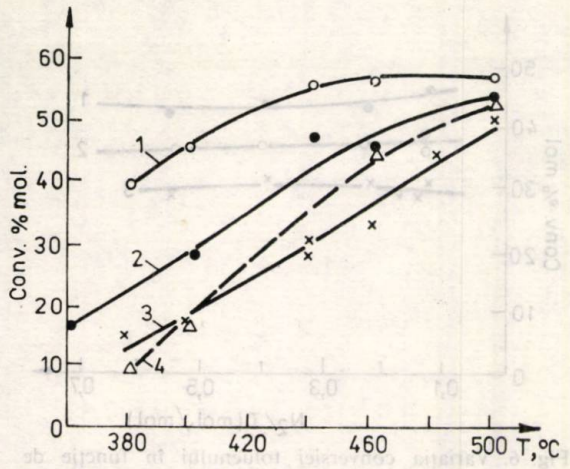


Fig. 2. Variația conversiei toluenului în funcție de temperatură (WHSV = 0,7 h^{-1}, $N_2/T = 0,135$ mol/mol): *1* — $NaLaY_3$; *2* — $NaLaY_2$; *3* — $NaLaY_1$; *4* — $NaLaY_4$.

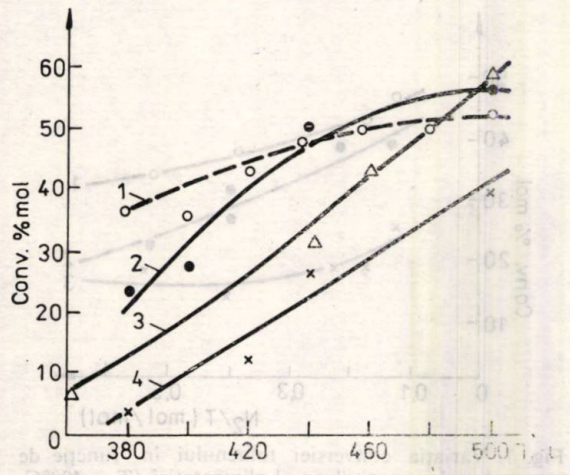


Fig. 3. Variația conversiei toluenului în funcție de temperatură (WHSV = 0,7h^{-1}, $N_2/T = 0,135$ mol/mol): *1* — $NaCeY_3$; *2* — $NaCeY_2$; *3* — $NaCeY_4$; *4* — $NaCeY_1$.

Inițial se observă o creștere a conversiei toluenului, după care începe blocarea treptată a suprafeței catalitice. După aproximativ 4 ore, se atinge un palier în care conversia toluenului devine constantă (24% mol). Aceasta corespunde la atingerea unui regim de echilibru în care formarea de cocs nu mai joacă un rol important. Aceasta poate fi considerată activitatea reproductibilă a catalizatorului, după cum de altfel a și fost demonstrat. Proporția xilenilor nu pare să depindă de timpul de contact a zeolitului cu curentul gazos de azot și toluen, precum și de distribuția xilenilor.

Activitatea catalitică depinde de mai mulți parametri, printre care cel mai important este temperatura. După cum se observă din figurile 2 și 3, ridicarea temperaturii duce la creșterea conversiei. Zeoliții modificați cu lantan și ceriu prezintă o activitate catalitică importantă în domeniul de temperatură 360—500°C.

Diferitele reacții implicate în cadrul procesului global sînt la fel de posibile la temperaturi mai mici, numai că vitezele lor nu permit să fie detectate la temperaturi mai mici de 350°C. Pentru un cation dat creșterea activității tuturor catalizatorilor tinde spre valori apropiate. Aceasta arată că mărirea temperaturii elimină diferențele relativ la performanțele diverșilor catalizatori modificați cu un tip de cation. În orice caz, lantanul conferă faiazitului o activitate ușor superioară celei realizate cu ceriu.

Ridicarea temperaturii antrenează o creștere spectaculoasă a raportului B/X în ceea ce privește catalizatorii $NaLaY_2$, $NaLaY_3$ și $NaLaY_4$, după cum se remarcă din figura 4. De asemenea, în figura 5 se observă o creștere deosebită a acestui raport la $NaCeY_4$.

Pe catalizatorul $NaCeY_1$ se observă creșterea cea mai mică a raportului B/X. După cum se știe, creșterea activității duce în general la scăderea selectivității. Creșterea raportului B/X odată cu ridicarea temperaturii este strîns legată de apariția unor procese implicînd consum de xileni, cum ar fi disproporționarea acestora, hidrodemetilarea, piroliza etc. Avînd în vedere stabilitatea relativă a benzenului la aceste reacții secundare, conversia ulterioară a toluenului pentru a compensa pierderile în xileni, duce în mod firesc la mărirea proporției de benzen și prin urmare a raportului B/X.

După cum reiese din aceste figuri, catalizatorii cei mai selectivi par a fi $NaLaY_1$ și $NaCeY_1$, la care raportul benzen/xileni nu depășește valoarea de 1,6 pentru domeniul de temperatură studiat.

Referitor la influența gradului de schimb, creșterea pronunțată a acestuia afectează activitatea zeoliților. Din figurile 6 și 7 apare că $NaLaY_3$ și $NaCeY_3$ prezintă cele mai mari conversii, pe cînd $NaLaY_1$ și $NaCeY_1$ sînt cei mai puțin activi, după cum s-a văzut anterior (figurile 2 și 3).

Se știe că modificarea sitelor moleculare promovează activitatea acestora, dar se pare că acest efect este determinat de micșorarea volumului liber intracristalin, și prin urmare scade numărul de centri activi disponibili procesului. Această explicație pare mai plauzibilă, dacă se ține seama de raza atomică relativ mare la pămînturile rare. În acest sens se poate sugera existența unui optim pentru gradul de schimb la care corespunde o activitate maximă a zeolitului

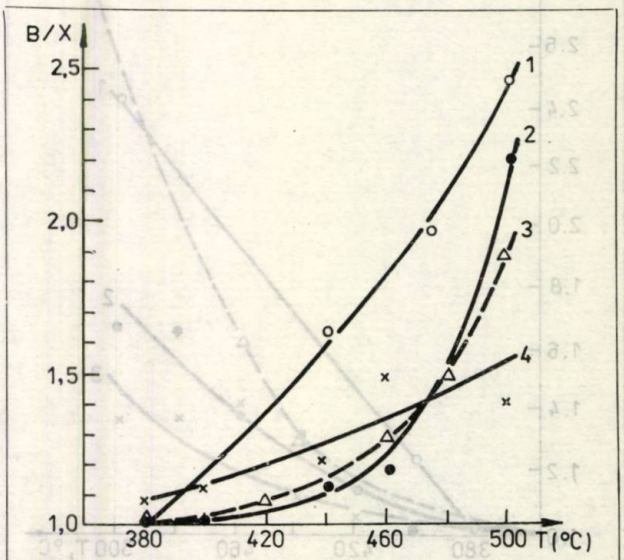


Fig. 4. Variația raportului benzen/xileni în funcție de temperatură (WHSV = 0,7 h^{-1}, $N_2/T = 0,135$ mol/mol): *1* — $NaLaY_2$; *2* — $NaLaY_3$; *3* — $NaLaY_4$; *4* — $NaLaY_1$.

Tabelul 3

COMPARAȚIA PERFORMANȚELOR UNOR CATALIZATORI (WHSV = 0,7 h^{-1}).

Catalizator	T, °C	N_2/T, mol/mol	Conv., % mol	B/X
$NaLaY_2$	380	0,135	39	0,95
		0,230	19,7	1,08
		0,400	21,7	1,16
	440	0,135	56,0	1,64
		0,180	52	1,44
		0,230	51,8	1,40
		0,400	51,5	1,36
	500	0,135	57,1	2,47
		0,230	51,7	2,15
		0,400	52,2	1,97
$NaLaY_3$	380	0,135	47,3	1,11
		0,230	40,9	1,14
		0,400	20,6	1,04
	440	0,135	47,3	1,11
		0,230	42,7	1,04
		0,400	44,0	1,08
	500	0,135	54,1	2,20
		0,230	54,1	2,09
		0,400	53,4	2,14
$NaCeY_3$	380	0,135	36,3	1,23
		0,230	26,1	0,98
	440	0,135	47,0	1,32
		0,180	43,1	1,24
		0,230	41,5	1,15
		0,400	36,5	0,98
	500	0,135	52,6	1,65
		0,230	51,9	1,64

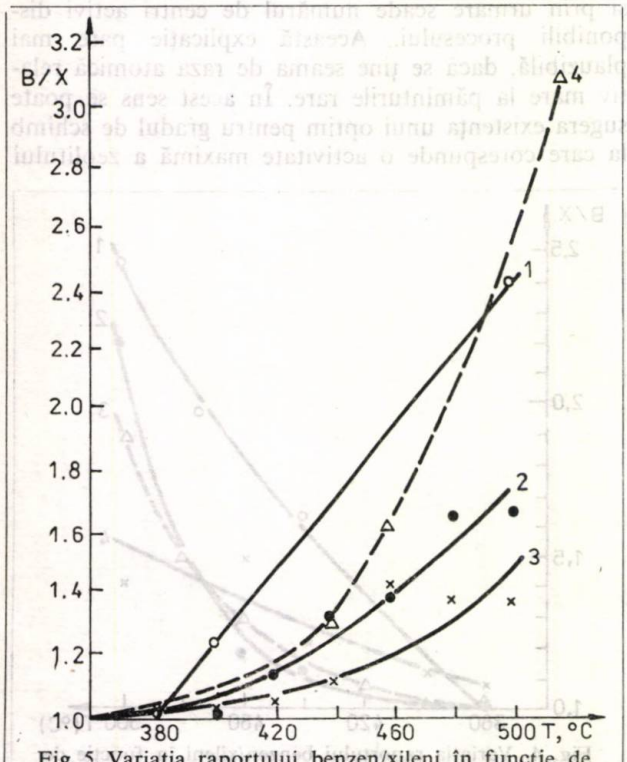


Fig. 5. Variația raportului benzen/xileni în funcție de temperatură (WHSV = 0,7 h^{-1}, N_2/T = 0,135 mol/mol): *1* — $NaCeY_2$; *2* — $NaCeY_3$; *3* — $NaCeY_1$; *4* — $NaCeY_4$.

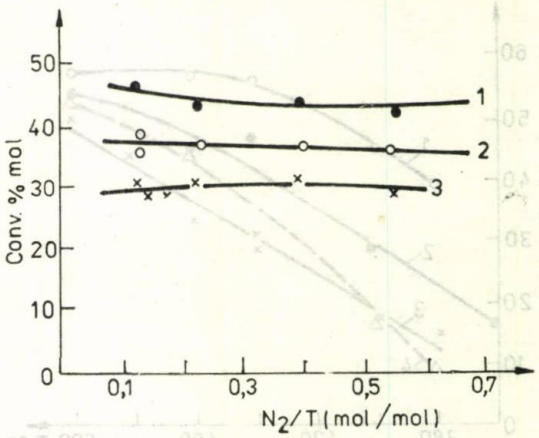


Fig. 6. Variația conversiei toluenului în funcție de raportul molar azot/toluen al alimentației (T = 440°C, WHSW = 0,7 h^{-1}):
1 — $NaLaY_2$; *2* — $NaLaY_4$; *3* — $NaLaY_1$.

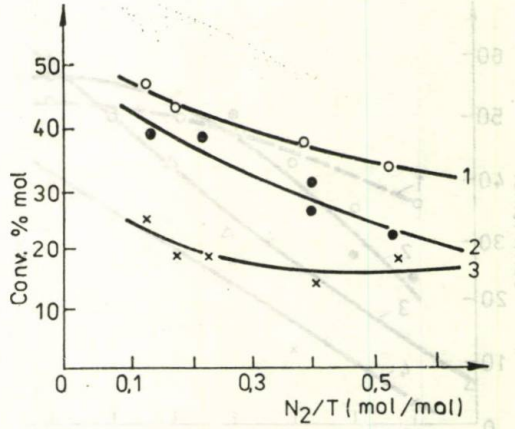


Fig. 7. Variația conversiei toluenului în funcție de raportul molar azot/toluen al alimentației (T = 400°C, WHSV = 0,7 h^{-1}):
1 — $NaCeY_3$; *2* — $NaCeY_4$; *3* — $NaCeY_1$.

Din aceleași figuri se observă că activitatea zeoliților schimbați cu lantan este mai puțin influențată de raportul molar azot/toluen decît cea a zeoliților modificați cu ceriu. La catalizatorul $NaLaY_4$ această activitate rămîne practic constantă (30% mol) în domeniul studiat (0,1—0,6 mol/mol). Rezultă deci că influența acestui factor crește odată cu accentuarea activității catalitice. Figura 7 arată că creșterea raportului N_2/T antrenează o scădere a activității. În mod normal creșterea raportului molar azot/toluen duce la scăderea presiunii parțiale a toluenului. Prin urmare, ar trebui să scadă profunzimea pătrunderii moleculelor de toluen în structura poroasă a zeolitului, ceea ce explică diminuarea activității catalitice [24]. Astfel mulți centri activi nu participă la conversia toluenului și blocarea suprafeței active este încetinită. Tabelul 3 arată efectul raportului azot/toluen atît asupra conversiei, cît și a selectivității. La modul general, mărirea acestui raport duce la scăderea activității și prin urmare la ridicarea selectivității.

O remarcă importantă constă în faptul că influența raportului N_2/T asupra conversiei este cu atît mai accentuată, cu cît temperatura de reacție este mai mică.

Printre numeroasele exemple se citează catalizatorul $NaLaY_3$. Pentru temperatura de 380°C, variația raportului N_2/T de la 0,135 la 0,4 duce la scăderea remarcabilă a conversiei de la 47,3 la 20,6%. La temperatura de 500°C conversia toluenului aproape că rămîne constantă 54,1—53,4% Această observație este valabilă pentru toți catalizatorii testați. Ea se poate explica prin activarea centrilor slabi datorită ridicării temperaturii. Astfel diferențele privind activitatea diverșilor centri se micșorează și în același timp numărul de centri disponibili reacției de disproporționare crește. Uniformizarea suprafeței catalitice face ca procesul să fie foarte puțin influențat de variația numărului de molecule de toluen.

Concluzii

Din acest studiu reiese că faiaziții modificați cu lantan, cobalt și ceriu s-au dovedit foarte activi în domeniul de temperatură 380 — 500°C și manifestă o anumită selectivitate pentru formarea de *p*-xilen (25%). În condiții de lucru fixe ($T = 440$°C viteza spațială de 0,7 h^{-1}), activitatea crește în funcție de natura cationului de schimb în ordinea următoare:

$$NaLaY > NaCoY > NaCeY \gg NaSrY \gg NaY$$

pentru grade de schimb apropiate.

În general, activitatea catalitică scade în primele patru ore, pentru a se stabili la o valoare funcțională. Pentru catalizatorul $NaCeY_0$ acest palier corespunde la o conversie de 26% mol a toluenului.

Pentru aceleași grade de schimb, catalizatorul schimbat cu lantan este mai activ decît cel schimbat cu ceriu, dar acesta din urmă manifestă o selectivitate superioară chiar la conversii mari ale toluenului.

Accentuarea gradului de schimb peste o anumită valoare optimă pare a afecta activitatea catalitică în urma scăderii volumului liber intern.

Creșterea temperaturii favorizează activitatea catalitică în dezavantajul selectivității față de reacția de disproporționare.

O concluzie importantă constă în faptul că la temperaturi mari activitatea catalitică este foarte puțin influențată de creșterea raportului molar azot/toluen. La temperaturi mici, această diminuare a raportului duce la scăderea activității catalitice în urma scăderii presiunii parțiale a toluenului.

Bibliografie

1. HALGERI, A. B., Reac. Kinet. Cat. Lett., 9, nr. 4, 1978, p. 356.
2. NAKANO, N., NISHIMURA, Y., TAKANASHI, H., Bull.Jap. Petrol. Inst., 13, nr. 2, 1971, p. 205
3. BERENTSVEIG, V. V., RUDENKO, A. P., Neftehimiia, 13, nr. 2, 1973, p. 185—90.
4. SHASHIDHAR, S., BHAVIKATTI, SURESH R. PATWARDAN,. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, nr. 1, 1981, p. 103.
5. JACOBS, P. A., LEEMAN, H. E., UYTTERHOEVEN, J. B., Journal of Catalysis, 33, 1974, p. 31—38.
6. ANEKE, L. E., GERITSEN, L. A., VAN DEN BERG, P. J., DE JONG, W. A., Journal of Catalysis, 59, 1979, p. 26.
7. BENESI, H. A., Journal of Catalysis, 8, 1967, p. 368.
8. YASHIMA, T., MOSLEHI, H., HARA, N., Bull. Jap. Petr. Inst., 12, 1970, p. 106.
9. BAWA, J. S., SHANKER, U., RAWAT, D. S., DABRAL, R. P., BHATTACHARYYA, K. K., Proceed. 3rd Natl. Symp. on Catalysis, 1977, Dehradun (India).
10. TAKAO, I., SEIYA, O., MASAKI, S., Bull. Jap. Petol. Inst., 13, nr. 1, 1971.
11. OPREA, SP., DUMITRIU, E., STRUGARIU, M., AZZOUZ, A., în curs de publicare la Buletinul Inst. Pol. Iași.
12. AZZOUZ, A., OPREA, SP., DUMITRIU, E., Simpozionul Național „Contribuții Științifice în Chimie", Cluj-Napoca, 1—2 oct. 1982, p. 73.
13. SPOZHAKINA, A., CHAIROVA, N., SHOPOV, D., Kinet. Katal., 21, nr. 4, 1980, p. 995.
14. WICKMANN, F., BECK, T. A., Ger Offen 1, 905, 887, 1969, C. A. 74, nr. 3, 1971, 12798g.
15. MINACHEV, Ch. M., MORTIKOV, E. S., KOSLOV, B. M., LEONT'EV, A. S., KONOKOV, N. F., Ger Offen 2, 531, 065, 1975, C.A. 86, nr. 3 1977, 189436m.
16. SPOZHAKINA, A., CHAIROVA, N., SHOPOV, D., KAISHEV, K., React. Kinet. Catal. Lett., 11, nr. 1, 1979, p. 51.
17. * * * Sinclair, Oil Corp., Brevet Anglia 1, 212, 461, 1968, C.A. 74, nr. 19, 1971, P99607r.
18. BAWA, J. S., SHANKER, U., RAWAT, D. S., DABRAL, R. P., BHATTACHARYYA, K. K., Proc. Ind. National Science Academy, 41, Parr 1, nr. 1, 1975, p. 55—62.
19. OPREA, SP., AZZOUZ, A., DUMITRIU, E., CONSTANTINESCU, M., „Bulletin des Sociétés Chimiques Belges" 92, nr. 3, 1983, p. 289.
20. ONODER, T., SAKAI, T., SUEOKA, M., YAMASAKI, Y., SUMITANI, K., Brevet Japonia 79, 151, 922, 1978, C.A. 92, nr. 11, 1980. P180804w.
21. MASKOS, Z., RADWAN, W., React. Kinet. Catal. Lett., 14, nr 3, 1980, p. 353—8.
22. THABET, M. A., DIMITROV, CH., BEZOUHANOVA, Ts. P., Dokl. Bolg. Akad. Nauk., 33, nr. 8, 1980, p. 1073.
23. MATSUMOTO, H., MORITA, Y., Bull. Jap. Petrol Inst., 11, 1969, p. 40.
24. BURSIAN, N. R., CHAVANDIN, I. A., DAVIDOVA, Z. A., JEMCINGOVA, E. I., Him. Tehnol. Topliev. Masel., nr. 5, 1974, p. 8—10

Intrat în redacție: 28.II.1983

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA DE BENZEN ȘI HIDROCARBURI AROMATICE C_8

Brevet R.S.R. nr. 78596

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a benzenului și a hidrocarburilor aromatice C_8, utilizînd materii prime de natură petrolieră, alcătuite din fracțiuni polialchilaromatice C_{9+}.

Prin procedeul conform invenției fracțiunilor polialchilaromatice C_{9+} provenite din extractele aromatice de la reformarea catalitică sau din piroliza produselor petroliere, se supun hidrodezalchilării, la raporturi molare H_2/hidrocarburi de 8—15, viteze volumare de 1—4 h^{-1}, presiunea în zona de reacție fiind de 40—60 kgf/cm², temperatura de 550—620°C, în prezență de catalizatori oxizi ai metalelor tranziționale, cu promotori depuși pe suporți poroși. Hidrocarburile polialchilaromatice C_{9+} neconvertite și toluenul rezultat în reacțiile de hidrodezalchilare sînt recirculate în proces.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se valorifică superior fracțiuni aromatice care au utilizări limitate;

— ca materii prime se pot folosi orice fracțiuni polialchilbenzenice C_{9+} obținute din extractele aromatice de la reformarea catalitică și piroliză;

— ca produse finite rezultă numai benzen și aromatice C_8;

— condițiile de reacție sînt mai puțin severe ca cele utilizate pentru obținerea benzenului prin hidrodezalchilarea toluenului, ceea ce reduce costurile de investiție și exploatare;

— hidrodezalchilarea polialchilaromaticelor în amestec cu toluenul reduce formarea de cocs pe catalizator, oferind astfel menținerea pe o durată mai mare a activității catalizatorului.

Dosar nr. 98170 Int. Cl³: CO7C3/58
Data înregistrării: 16.07.1979 Titular: Combinatul Petrochimic, Pitești
Data publicării: 30.03.1982

RADU BACALOGLU
ARIANA MORARU
ELENA LUNGU
MARIA VANCEA

Cristale lichide III. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'-*n*-alcoxibenziliden)-4-*n*-alchilaniline cu caracter de cristale lichide

C. Z.: 547.551.2

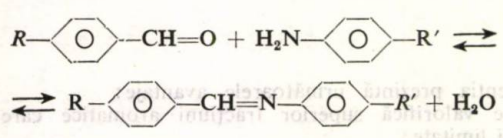
În lucrare se prezintă o metodă simplă și eficace de sinteză a N-(4'-n-alcoxibenziliden)-4-n-alchilanilinelor de mare puritate, cu utilizări în displeiurile optoelectronice, prin condensarea directă a anilinelor cu aldehidele corespunzătoare și recristalizare din etanol la temperaturi scăzute (—20 ÷ —25°C). Produsele obținute au fost caracterizate prin temperaturi de tranziție, analiză elementară și analiză derivatografică, demonstrînd asocierea mai importantă a celor cu radicali alchilici pari.

The paper presents a simple and efficient method of synthesising N-(4'-n-alcoxybenzyliden)-4-n-alkylanilines of high purity, with utilisations in optoelectronic displays, by direct condensation of anilines with corresponding aldehydes and recrystallisation from ethanol at low temperatures (—20 ÷ —25°C). The products obtained were characterized by transition temperatures, elementary analysis and derivatographic analysis, thus proving a more important association of products with even alkyl radicals.

В работе описан простой и эффективный метод синтеза N-(4'-н-алкоксибензилиден)-4-н-алкиланилинов высокой чистоты, применяющихся в оптоэлектронных дисплеях. Метод состоит в прямой конденсации анилинов с соответствующими альдегидами и рекристаллизации из этанола при низких температурах (—20 ÷ —25°C). Полученные продукты были охарактеризованы определением температур перехода, элементарным и дериватографическим анализом. Доказана значительная ассоциация соединений, содержащих чётные алкильные радикалы.

Dintre cristalele lichide cu largă aplicabilitate științifică și tehnică, un loc important îl ocupă substanțele din clasa benzilidenanilinelor substituite, dintre care un număr relativ mare este descris în literatură [1, 2].

Sinteza acestor combinații se realizează prin condensarea directă a aldehidelor cu anilinele substituite corespunzător:



În vederea utilizării benzilidenanilinelor în displeiuri optoelectronice sau în alte scopuri tehnice și științifice care fac apel la calitățile lor de cristale lichide, este necesară asigurarea unei purități foarte avansate. Impurități chiar în cantități foarte mici fac să dispară parțial sau integral caracterul de cristal lichid.

În acest scop sînt necesare materii prime foarte pure, precum și un procedeu de condensare care să permită obținerea directă, fără prea multe etape de purificare a produselor de calitatea dorită.

Reacția aminelor aromatice cu aldehidele aromatice este o reacție de echilibru, necesitînd, în principiu, condiții de lucru care să permită deplasarea echilibrului în favoarea produselor.

Astfel, o serie de lucrări și brevete indică refluxarea aldehidei cu amina respectivă timp de 2—5 h în etanol [3—5], metanol [6, 7], benzen [8, 10], toluen [11] sau aldehidă în exces ca solvent [12], cu sau fără îndepărtarea apei formate în timpul procesului. Alți autori prepară baze Schiff în diverși solvenți, utilizînd catalizatori, ca: acid acetic [13—14], acid benzen — [15] și *p*-toluensulfonic [16—17], chinolină [18] etc., care sînt practic greu de îndepărtat complet din produsul de reacție.

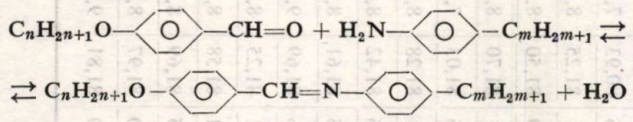
Totuși, există în literatura de specialitate [19,20] și referiri privind sinteza benzilidenanilinelor prin condensarea directă fără solvenți și catalizatori.

Pentru purificarea benzilidenanilinelor se recomandă fie recristalizări repetate din solvenți organici, ca eter de petrol [12, 16], hexan [15], toluen [11], acetonă [18] sau etanol absolut [4], fie distilarea în vid [20].

Dr. ing. RADU BACALOGLU, ing. ARIANA MORARU, ing. ELENA LUNGU și ing. MARIA VANCEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia"-Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Rezultate și discuții

În această lucrare s-au sintetizat 25 N-(4′-*n*-alcoxibenziliden)-4-*n*-alchilaniline prin condensarea directă, fără solvent și fără catalizator, a aldehidelor cu anilinele corespunzătoare. Această cale de sinteză s-a dovedit cea mai avantajoasă, avîndu-se în vedere puritatea înaltă necesară cristalelor lichide cu utilizări în displeiurile optoelectronice:



unde $m = 1-5$ și $n = 1-5$.

p-Alcoxialdehidele și *p*-alchilanilinele au fost obținute prin procedee puse la punct anterior (aldehide [21], aniline [22]).

Prin amestecarea de cantități echimolare de aldehide cu anilinele corespunzătoare, reacția de condensare decurge spontan la temperatura camerei, în circa 30 min., cu randamente practic cantitative.

Aceasta indică faptul că echilibrul reacției este deplasat în favoarea produselor, în cazul N-(4′-alcoxibenziliden)-4-alchilanilinelor.

Purificarea substanțelor obținute s-a făcut prin dizolvare în etanol absolut la temperatura camerei și recristalizare prin răcire la -25 — -20°C. S-a ales acest procedeu de purificare deoarece o parte dintre produse sînt în stare nematică, respectiv smectică la temperatura camerei.

Randamentele de obținere a benzilidenanilinelor după o recristalizare din etanol absolut au variat între 68 și 90%.

Puritatea produselor astfel obținuți a fost verificată prin analiza elementară și prin determinarea punctelor de tranziție (tabelul 1).

Influența structurii asupra domeniului de temperatură, în care N-(4′-alcoxibenziliden)-4-alchilanilinele sintetizate au caracter de cristale lichide, reiese clar din figurile 1 și 2, în care s-au reprezentat diferențele dintre temperaturile de clarificare și topire ($T_{izotrop} - T_{topire}$), în funcție de numărul atomilor de carbon din catena alcoxi (fig. 1) și catena alchil (fig. 2).

Din figura 1 rezultă că intervalul de temperatură al mezomorfismului termotrop este mult mai mare pentru catenele alcoxi cu număr par de atomi de carbon, decît pentru cele cu număr impar, pentru aceeași catenă alchil. Diferențele acestea sînt mai accentuate în cazul catenelor pare alchil.

Pentru benzilidenanilinele la care catena din gruparea alcoxi rămîne neschimbată, se observă, odată cu creșterea catenei alchilice, o creștere a domeniului de temperatură în care produsele respective au caracter de cristale lichide (fig. 2).

Deși mai puțin marcată, această creștere are un caracter zigzagat, fiind mai importantă pentru trecerea de la radicali alchili impari la radicali pari, decît invers.

Influența structurii asupra stabilității termice a benzilidenanilinelor sintetizate a fost urmărită prin analiza derivatografică (tabelul 2). Alurile derivatogramelor pentru diversele combinații studiate sînt asemănătoare. Spre exemplificare, se prezintă derivatograma N-(4′-pentoxibenziliden)-4-metilanilinei.

Din curba termogravimetrică (TG) rezultă că produsele încep să piardă în greutate la temperaturi care variază între 120 și 200°C, procesul se accentuează cu creșterea temperaturii, iar în intervalul 340—410°C practic nu mai există reziduu în creuzet.

Pe curba termică diferențială (DTA), apare un proces endotermic în domeniul 30—100°C, ce corespunde, în limita erorilor metodei, temperaturii de tranziție din stare solidă în lichidă izotrop, pentru benzilidenanilinele care au mezofaze monotrope, respectiv trecerii din stare cristalină sau smetică în stare nematică pentru cele care prezintă mezomorfism enantiotrop.

Un al doilea proces endotermic, mult mai pronunțat este prezent în intervalul de temperatură 327—390°, al cărui maxim corespunde temperaturii de fierbere a benzilidenanilinei respective.

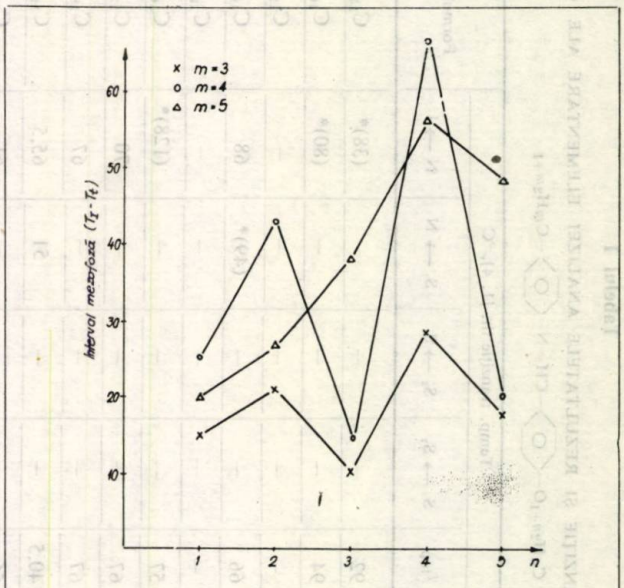


Fig. 1. Variația intervalului de mezomorfism ($T_I - T_t$) cu numărul de atomi de carbon din catena alcoxi (*n*).

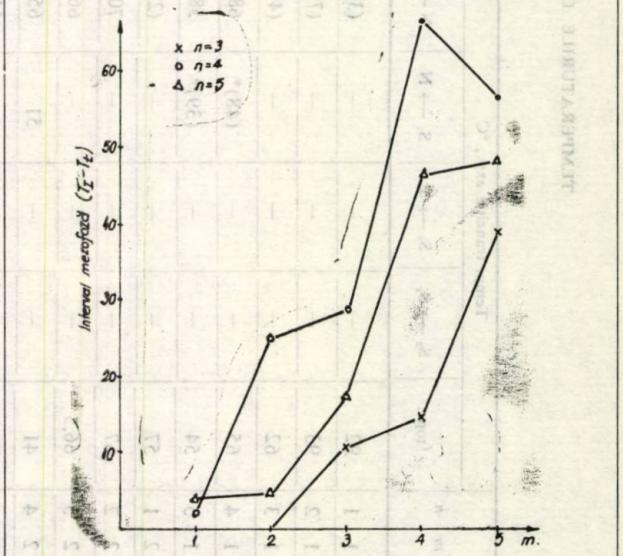


Fig. 2. Variația intervalului de mezomorfism ($T_I - T_t$) cu numărul de atomi de carbon din catena alchil (*m*).

Tabelul 1

TEMPERATURILE DE TRANZIȚIE ȘI REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE ALE COMPUȘILOR

$C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$

Nr. crt.	m	n	Temp. tranziție exp., °C					Temp. tranziție lit. [1, 4], °C					Formula generală	C, %		H, %		N, %	
			t_{top}	$S_2 \rightarrow S_1$	$S_2 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow N$	$N \rightarrow I$	t_{top}	$S_2 \rightarrow S_1$	$S_2 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow N$	$N \rightarrow I$		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	1	1	92	—	—	—	(38)*	92	—	—	—	(38)*	$C_{15}H_{15}NO$	79,79	79,98	6,71	6,73	6,21	6,39
2	1	2	93	—	—	—	(79)*	94	—	—	—	(80)*	$C_{16}H_{17}NO$	80,30	80,29	7,16	7,28	5,85	5,95
3	1	3	62	—	—	—	(49)*	—	—	—	—	—	$C_{17}H_{19}NO$	80,60	80,79	7,56	7,70	5,52	5,67
4	1	4	65	—	—	(48)*	68	66	—	—	(49)*	68	$C_{18}H_{21}NO$	80,86	80,96	7,86	7,86	5,24	5,24
5	1	5	54	—	—	(39)*	58	—	—	—	—	—	$C_{19}H_{23}NO$	81,01	81,13	8,24	8,38	4,98	5,11
6	2	1	57	—	—	—	(28)*	57	—	—	—	(128)*	$C_{16}H_{17}NO$	80,30	80,37	7,16	7,26	5,85	6,01
7	2	2	67	—	—	—	70	67	—	—	—	70	$C_{17}H_{19}NO$	80,60	80,80	7,56	7,75	5,52	5,70
8	2	3	66,5	—	—	—	66,5	67	—	—	—	67	$C_{18}H_{21}NO$	80,86	81,04	7,92	8,07	5,24	5,27
9	2	4	41	—	—	51	65	40,5	—	—	51	65,5	$C_{19}H_{23}NO$	81,01	81,21	8,24	8,28	4,98	4,93
10	2	5	56	—	—	—	61	56	—	—	—	61	$C_{20}H_{25}NO$	81,31	81,53	8,53	8,73	4,74	4,94
11	3	1	44,5	—	—	—	59,5	45,5	—	—	—	60,5	$C_{17}H_{19}NO$	80,60	80,78	7,56	7,70	5,52	5,61
12	3	2	76	—	—	—	97	76	—	—	—	97	$C_{18}H_{21}NO$	80,86	80,93	7,92	8,07	5,24	5,38
13	3	3	57,5	—	—	—	68	57,5	—	—	—	68	$C_{19}H_{23}NO$	81,01	81,25	8,24	8,39	4,98	5,15
14	3	4	53	—	—	—	82	54	—	—	—	82,5	$C_{20}H_{25}NO$	81,29	81,50	8,46	8,62	4,74	4,78
15	3	5	57	—	—	—	74,5	57	—	—	—	74,5	$C_{21}H_{27}NO$	81,51	81,70	8,79	8,95	4,53	4,62
16	4	1	22	—	—	—	47	22	—	—	—	47	$C_{18}H_{21}NO$	80,86	81,03	7,92	8,16	5,24	5,29
17	4	2	36	—	—	—	79	37	—	—	—	80	$C_{19}H_{23}NO$	81,01	81,28	8,24	8,45	4,98	4,95
18	4	3	41	—	—	(23,5)*	56	41,1	—	—	(23,3)*	55,7	$C_{20}H_{25}NO$	81,26	81,42	8,46	8,62	4,74	4,73
19	4	4	—	41	45	45	74,5	8	41	45,2	45,7	74,7	$C_{21}H_{27}NO$	81,45	81,61	8,73	8,96	4,53	4,57
20	4	5	26	—	52	52	69	24	—	52	54	71	$C_{22}H_{29}NO$	81,66	81,69	9,04	9,34	4,33	4,36
21	5	1	37,5	—	—	—	61	38	—	—	—	58	$C_{19}H_{23}NO$	81,01	81,25	8,24	8,42	4,98	4,89
22	5	2	62	—	—	—	89	63,3	—	—	—	90,4	$C_{20}H_{25}NO$	81,31	81,58	8,58	8,75	4,74	4,75
23	5	3	31	—	—	—	70,5	32,7	—	—	—	71,1	$C_{21}H_{27}NO$	81,45	81,69	8,73	8,97	4,53	4,51
24	5	4	29	—	41	44,5	84,5	28	30	41,5	44,4	84,6	$C_{22}H_{29}NO$	81,60	81,97	8,97	9,24	4,33	4,43
25	5	5	28	47	51	55	76	29	48	52	53,6	77,5	$C_{23}H_{31}NO$	81,40	81,81	9,27	9,49	4,15	4,10

S — smectic, N — nematic, I — izotrop, * — tranziții monotrope.

Examinînd datele din tabelul 2 şi figurile 4 şi 5, rezultă că temperaturile de fierbere depind în mare măsură de structura grupărilor alcoxi şi alchil. Astfel, deşi se observă o creştere generală a punctelor

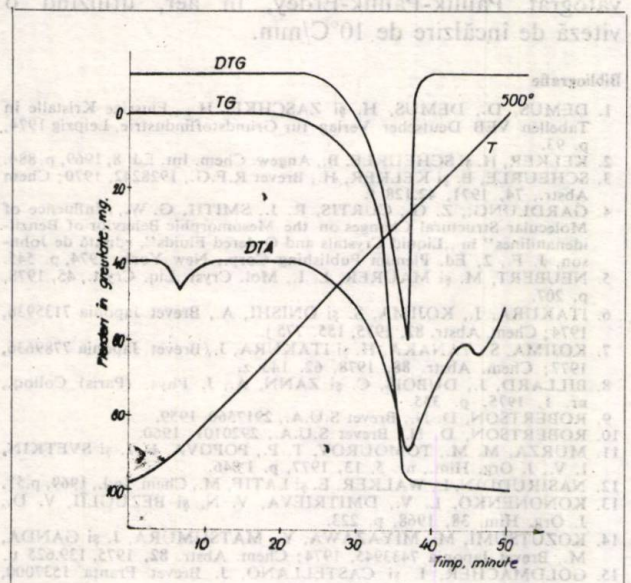


Fig. 3. Derivatograma (N-(4'-*n*--pentoxibenziliden)-4-metilanilinei.

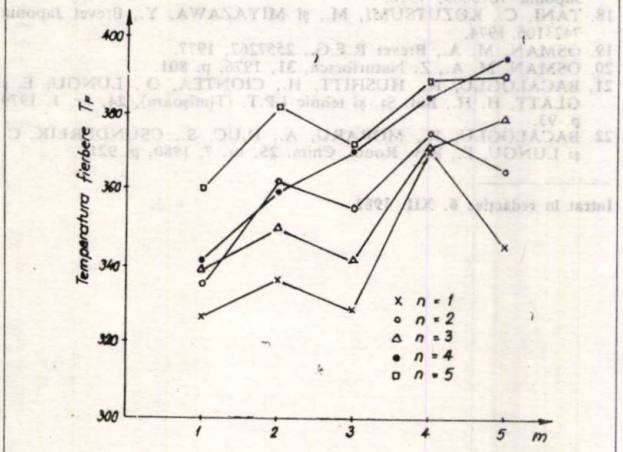


Fig. 4. Variaţia punctelor de fierbere cu numărul de atomi de carbon din catena alcoxi (*n*).

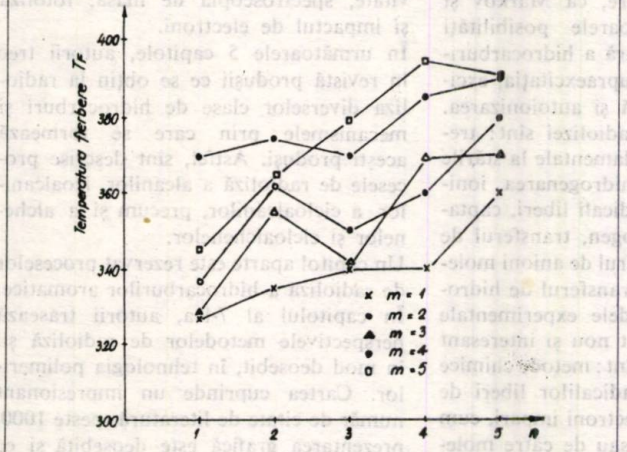


Fig. 5. Variaţia punctelor de fierbere cu numărul de atomi de carbon din catena alchil (*m*).

Tabelul 2

REZULTATELE ANALIZEI DERIVATOGRAFICE ALE COMPUŞILOR

$C_nH_{2n+1}O$–C₆H₄–CH=N–C₆H₄–C_mH_{2m+1}

Nr. crt.	*m*	*n*	Temp. tranziţie, °C, DTA C → I	Temp. tranziţie, °C, DTA C(S) → N	Stabilitate, °C TG	Temp. fierbere, °C DTG, DTA
1	1	1	92	—	140	327
2	1	2	95	—	163	335
3	1	3	65	—	155	340
4	1	4	63	—	160	340
5	1	5	50	—	160	360
6	2	1	54	—	160	337
7	2	2	—	68	182	362
8	2	3	69	—	160	350
9	2	4	—	49	165	360
10	2	5	—	53	167	383
11	3	1	—	45	130	328
12	3	2	—	79	168	355
13	3	3	—	52	160	342
14	3	4	—	56	200	370
15	3	5	—	52	185	370
16	4	1	—	—	170	370
17	4	2	—	38	175	375
18	4	3	—	46	120	370
19	4	4	—	48	185	385
20	4	5	—	50	180	390
21	5	1	—	40	135	320
22	5	2	—	60	155	365
23	5	3	—	34	140	380
24	5	4	—	47	190	395
25	5	5	—	50	150	390

C — cristalin.

de fierbere cu masa moleculară, pentru aceeaşi grupare alchil din restul anilinic, temperaturile cresc mai mult la trecerea numărului de atomi de carbon din catena alcoxi de la impar la par, decît în cazul invers, în care uneori se observă o scădere a punctului de fierbere (fig 4). Un aspect perfect similar apare şi în cazul modificării numărului de atomi din gruparea alchil pentru aceeaşi grupare alcoxi din restul aldehidic (fig. 5).

În concluzie, comportarea la fierbere ca şi comportarea la trecerea din fază solidă în mezofază, respectiv din mezofază în starea de lichid izotrop, demonstrează că ordonarea şi asocierea moleculelor depind de caracterul par sau impar al radicalilor alchilici.

În cazul radicalilor alchilici pari în gruparea alcoxi din restul aldehidic sau grefaţi direct pe nucleul restului anilinic, asocierea intermoleculară este mai importantă decît în cazul radicalilor impari.

Partea experimentală

Metoda generală de sinteză: se cîntăresc la balanţa analitică 0,015 moli 4-*n*-alchilanilină, 0,015 moli 4-*n*-alcoxibenzaldehidă şi se amestecă adăugînd aldehida peste anilină. Se agită fiola. Amestecul incolor la început se tulbură în scurt timp datorită formării bazei Schiff. Reacţia este exotermă şi se desăvîrşeşte în circa 30 min. N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilanilina obţinută se dizolvă în 10 ml alcool etilic absolut la temperatura camerei (25—30°C), apoi se cristalizează prin răcirea soluţiei la $-25 \div -20$°C, într-un criostat. Se filtrează la rece printr-o pîlnie filtrantă prevăzută cu manşon de răcire. Precipitatul se spală de trei ori cu cîte 2 ml alcool etilic absolut, răcit în prealabil la $-25 \div -20$°C şi se presează bine pe filtru. Se usucă apoi în exicator de vid. Randamentele după o recristalizare, considerînd că reacţia de condensare decurge cantitativ, sînt următoarele: *m*, *n*, randament %; 1, 1, 79; 1, 2, 80; 1, 3, 86; 1, 4, 83; 1, 5, 79; 2, 1, 78; 2, 2 77; 2, 3, 80; 2, 4, 90; 2, 5, 89; 3, 1, 83; 3, 2, 85; 3, 3, 78; 3, 4, 86; 3, 5, 84; 4, 1, 75; 4, 2, 83; 4, 3, 83; 4, 4, 76; 4, 5, 69; 5, 1, 82; 5, 2, 83; 5, 3, 85; 5, 4, 90; 5, 5, 78.

4-*n*-Alchilanilinele utilizate au fost sintetizate prin transpoziţia Schmidt a alchilarilcetonelor, prin tratarea lor cu acid azothidric, la 4-*n*-alchilaniline-N-acilate, urmată de hidroliza anilidelor [22].

4-*n*-Alcoxibenzaldehidele au fost obţinute prin alchilarea 4-hidroxibenzaldehidei, care la rîndul ei a fost obţinută prin diazotarea şi hidroliza 4-aminobenzaldehidei [21].

Analiza elementară s-a efectuat cu un aparat automat model 240 B, Perkin-Elmer.

Temperaturile de tranziţie s-au determinat cu un microscop prevăzut cu masă încălzitoare, model PH MK 77/1303, în lumină polarizată.

Analiza derivatografică a fost făcută cu un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey, în aer, utilizînd o viteză de încălzire de 10°C/min.

Bibliografie

1. DEMUS, D., DEMUS, H. şi ZASCHKE, H., „Flussige Kristalle în Tabellen VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974, p. 93.
2. KELKER, H. şi SCHEURLE, B., Angew. Chem. Int. Ed. **8**, 1969, p. 884.
3. SCHEURLE, B. şi KELKER, H., Brevet R.F.G., 1928242, 1970; Chem Abstr., **74**, 1971, 42.128 f.
4. GARDLUNG., Z. G., CURTIS, R. J., SMITH, G. W., „Influence of Molecular Structural Changes on the Mesomorphic Behavior of Benzilidenanilines" în „Liquid Crystals and Ordered Fluids", editată de Johnson, J. F., **2**, Ed. Plenum Publishing Corp., New York, 1974, p. 545.
5. NEUBERT, M. şi MAURER, L. I., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **45**, 1978, p. 207.
6. ITAKURA, J., KOJIMA, S. şi ONISHI, A., Brevet Japonia 7135936, 1974; Chem. Abstr. **82**, 1975, 155. 775 j.
7. KOJIMA, S., TANAKA, H. şi ITAKURA, J., Brevet Japonia 7789636, 1977; Chem. Abstr. **88**, 1978, 62. 143 z.
8. BILLARD, J., DUBOIS, C. şi ZANN, A., J. Phys. (Paris) Colloq., nr. 1, **1975**, p. 355.
9. ROBERTSON, D. N., Brevet S.U.A., 2917560, 1959.
10. ROBERTSON, D. N., Brevet S.U.A., 2920101, 1960.
11. MURZA, M. M., TOMOUROV, T. P., POPOVA, L. I. şi SVETKIN, I. V., J. Org. Him., nr. 5, **13**, 1977, p. 1 046.
12. NASIRUDDIN, I., WALKER, E. şi LATIF, M., Chem. Ind., **1969**, p.51.
13. KONONENKO, L. V., DMITRIEVA, V. N. şi BEZUGLII, V. D., J. Org. Him. **38**, 1968, p. 223.
14. KOZUTSUMI, M., MIYAZAWA, Y., MATSUMURA, J. şi GANDA, M., Brevet Japonia 7433945, 1974; Chem. Abstr. **82**, 1975, 139.625 u.
15. GOLDMACHER, I. şi CASTELLANO, J. Brevet Franţa 1537000, 1968; Chem. Abstr., **71**, 1969, 44383 x.
16. TITOV, V. V., KOVŞEV, E. I., KARAMIŞEVA, L. A., şi PURVANETKAC, G. V., Him. Geteroţik. Soed., nr. 10, 1975, p. 1364.
17. NAKAGAWA, D., MIYAMURA, M., şi HASHIMOTO, M., Brevet Japonia 7613663, 1976.
18. TANI, C., KOZUTSUMI, M., şi MIYAZAWA, Y., Brevet Japonia, 7423106, 1974.
19. OSMAN, M. A., Brevet R.F.G., 2557267, 1977.
20. OSMAN, M. A., Z. Naturforsch, **31**, 1976, p. 801.
21. BACALOGLU, R., HUSHITT, H., CIONTEA, O., LUNGU, E. şi GLATT, H. H., Bul. Şt. şi tehnic I.P.T. (Timişoara), **24**, nr. 1, 1979, p. 93.
22. BACALOGLU, R., MORARU, A., ILUC, S., CSUNDERLIK, C., şi LUNGU, E., Rev. Roum. Chim. **25**, nr. 7, 1980, p. 921.

Intrat în redacţie: 6. XII. 1982

recenzii

G. CSEREP, L. GYORGY, M. RODER şi L. WOJNAROVITS: Radiation Chemistry of Hydrocarbons. **Chimia iradierii hidrocarburilor.** Editor G. Foldiak. Akadémiai Kiado, Budapesta, 1981, 476 p.

Lucrarea este o remarcabilă trecere în revistă a cercetărilor, pe plan mondial, în domeniul iradierii hidrocarburilor, care s-a extins foarte mult, după ce s-a dezvoltat industria de construcţie a reactivilor nucleari. În primul capitol, autorii se ocupă de procesele de bază în radioliza hidrocarburilor şi de metodele utilizate pentru identificarea acestora. Sînt definite două mărimi fizice esenţiale pentru înţelegerea proceselor de radioliză: LET = energia liniară de transfer, care este egală cu distribuţia de energie de-a lungul drumului de ionizare a particulei şi se măsoară în keV μm^{-1} şi G = numărul de perechi de ioni/100 eV. Se arată, în continuare, că Markov şi Polak propun următoarele posibilităţi pentru radioliza primară a hidrocarburilor în fază gazoasă: supraexcitaţia, excitaţia, ionizarea directă şi autoionizarea. Etapele chimice ale radiolizei sînt: trecerea de la stările fundamentale la stările singlet şi triplet, dehidrogenarea ionizantă, formarea de radicali liberi, captarea de atomi de hidrogen, transferul de ioni de hidrură, transferul de anioni moleculari de hidrogen şi transferul de hidrogen molecular. Metodele experimentale de investigaţie în acest nou şi interesant domeniu de cercetare sînt: metode chimice bazate pe captarea radicalilor liberi de către moleculele cu electroni impari, cum ar fi, de pildă, N_2O, sau de către moleculele de iod, şi metode fizice cum ar fi: măsurătorile de pulsaţii, rezonanţa electronică de spin, măsurătorile de conductivitate, spectroscopia de masă, fotoliza şi impactul de electroni.

În următoarele 5 capitole, autorii trec în revistă produşii ce se obţin la radioliza diverselor clase de hidrocarburi şi mecanismele prin care se formează aceşti produşi. Astfel, sînt descrise procesele de radioliză a alcanilor, izoalcanilor, a cicloalcanilor, precum şi a alchenelor şi cicloalchenelor.

Un capitol aparte este rezervat proceselor de radioliză a hidrocarburilor aromatice. În capitolul al 7-lea, autorii trasează perspectivele metodelor de radioliză şi, în mod deosebit, în tehnologia polimerilor. Cartea cuprinde un impresionant număr de citate de literatură, peste 1000, prezentarea grafică este deosebită şi ea a fost primită cu interes de specialiştii radiochimişti.

F. IORDACHE

ILEANA PONORAN

Sinteza unor produse superficial active pe bază de condensări ale formaldehidei

III. Produse de condensare a formaldehidei cu acizi grași, poliglicoli și amine

C.Z.: 547.281.1 : 665.12 : 547.288.2

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor privind obținerea unor substanțe cu proprietăți superficiale active, de tip neionic, prin condensarea formaldehidei cu acid lauric și poliglicoli sau condensarea formaldehidei cu fracțiuni de alcooli C_{7-9}, C_{10-11} și C_{12-14} și amine sau alcanolamine. În vederea stabilirii domeniilor de utilizare, produsele obținute sînt caracterizate din punctul de vedere al proprietăților fizico-chimice și al proprietăților active de suprafață.

The paper presents the results of the researches performed in order to obtain some substances with superficial active properties of nonionic type condensing the formaldehyde with alcohol fractions C_{7-9}, C_{10-11} and C_{12-14} and amines and alkanolamines. In order to establish the range of use, the obtained products are characterized from the point of view of the physico-chemical properties and of the surface active properties.

В работе приведены результаты исследования получения некоторых поверхностноактивных веществ неионного типа путём конденсации формальдегида с лауриновой кислотой и полигликолями или конденсации формальдегида с фракциями спиртов C_{7-9}, C_{10-11} и C_{12-14} и аминами или алканолами нами. Для уточнения областей применения определялись физико-химические и поверхностные свойства полученных веществ.

În vederea obținerii unor substanțe cu proprietăți superficial active, de tip neionic, s-au sintetizat o serie de oxialchilesteri, utilizînd ca materii prime acidul lauric, formaldehida și poliglicoli, după următoarea reacție:

$$R-COOH + CH_2O + HO-(CH_2-CH_2-O)_nH \xrightarrow[-H_2O]{} R-COO-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$$

Partea experimentală

Reacția de condensare s-a efectuat cu 0,25 moli acid gras, la un raport molar acid: formaldehidă: polietilenglicol de 1:1,05:1, în prezența unui antrenant pentru îndepărtarea apei de reacție și a celei introduse inițial cu soluția de formaldehidă și HCl concentrat, folosit drept catalizator.

S-au efectuat sinteze cu dietilenglicol și polietilenglicoli 200, 400, 600, 1 000, 1 600, utilizînd drept solvent benzenul.

Într-o instalație de laborator convențională, s-au introdus, în ordine, 26,5 g DEG, 19 g sol. CH_2O 40%, 1,25 g HCl conc. ($d = 1{,}19$ g/cm^3) și, sub agitare puternică timp de 15 min, 50 g acid lauric dizolvat în 100 g benzen. În timpul introducerii acidului s-a menținut o temperatură constantă, iar după ~ 15 min, la 72°C, a început separarea apei de reacție din azeotrop. După circa 2 ore, s-a separat toată cantitatea de apă, temperatura atingînd 80°C. S-a oprit încălzirea, iar produsul a fost lăsat să se răcească sub agitare la 25°C.

În mod similar s-au sintetizat oxialchilenesteri prin reacția de condensare a acidului lauric, formaldehidei și polietilenglicolilor, fracțiunile 200—1 600.

Parametrii de reacție specifici acestor sinteze sînt prezentați în tabelul 1.

Rezultate și discuții

După cum se observă din analiza chimică, produsele sintetizate reprezintă un amestec de substanțe. Pentru determinarea naturii și numărului de componente din amestec, au fost executate analize prin spectroscopie în IR și separarea componentelor prin cromatografie în fază lichidă.

Cromatografia în fază lichidă pune în evidență existența a trei picuri distincte, atît prin separare după indicele de refracție (fig. 1), cît și prin absorbție în ultraviolet la 254 nm (fig. 2) și 180 nm (fig. 3), dintre care două picuri corespund materiilor prime nereacționate.

Pentru stabilirea domeniului de utilizare, produsele sintetizate au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților superficial active, datele obținute fiind prezentate în tabelul 2.

Dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice, Facultatea Economia Industriei, Construcțiilor și Transporturilor—București.

Tabelul 1

PARAMETRII DE REACȚIE AI PROCESELOR DE SINTEZĂ A OXIALCHILMETILENESTERILOR

Nr. sint.	Polietilenglicol	Temp, °C	Timp, h	Apă separată, ml		Rand. global, %	Aspect, culoare	I.A., mg KOH/g	I.S., mg KOH/g	I.OH
				teoretic	practic					
31	DEG	80	2	18	19	99	lichid vîscos, gălbui	96,6	476,7	110,3
32	PEG 200	80	2	18	20,5	99	lichid uleios, galben deschis	99,2	442,9	146,6
33	PEG 400	84	2	18	20	99	idem	51,2	203,1	143,7
34	PEG 600	84	2	18	19	99	ceară incoloră	39,8	175,3	145,8
35	PEG 1000	84	2	18	18,5	99	idem	31,27	160,5	148,3
36	PEG 1550	74	2	8	10	99	solid incolor	24,2	104,3	107,1

Oxialchilenesterii sintetizați sînt substanțe solubile în apă, cu capacitate de spumare ridicată, stabilitate termică la temperaturi relativ ridicate, balanța hidrofil—lipofil calculată din cifra de apă indicînd posibilitatea utilizării lor, cu bune rezultate, ca agenți de udare și de spălare. Caracterul hidrofil crește odată cu creșterea masei moleculare a produselor de condensare.

Condensările trimoleculare ale formaldehidei ca alcooli și amine sînt descrise în literatura de specialitate, procesul de condensare avînd loc în sistem catalitic acid sau bazic. Lucrările efectuate de autor în acest domeniu se axează, în special, pe folosirea unei baze de materii prime fabricate în țară: fracțiuni de alcooli grași C_{7-14} și polipropilenglicol 600 [1, 2].

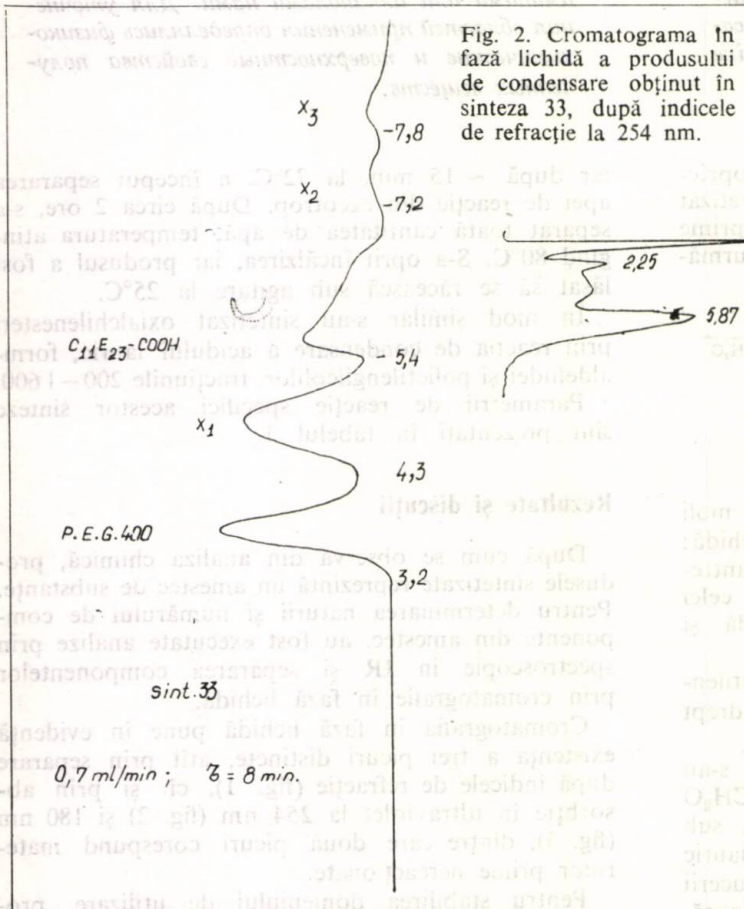


Fig. 1. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare obținut în sinteza 33, după indicele de refracție.

Fig. 2. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare obținut în sinteza 33, după indicele de refracție la 254 nm.

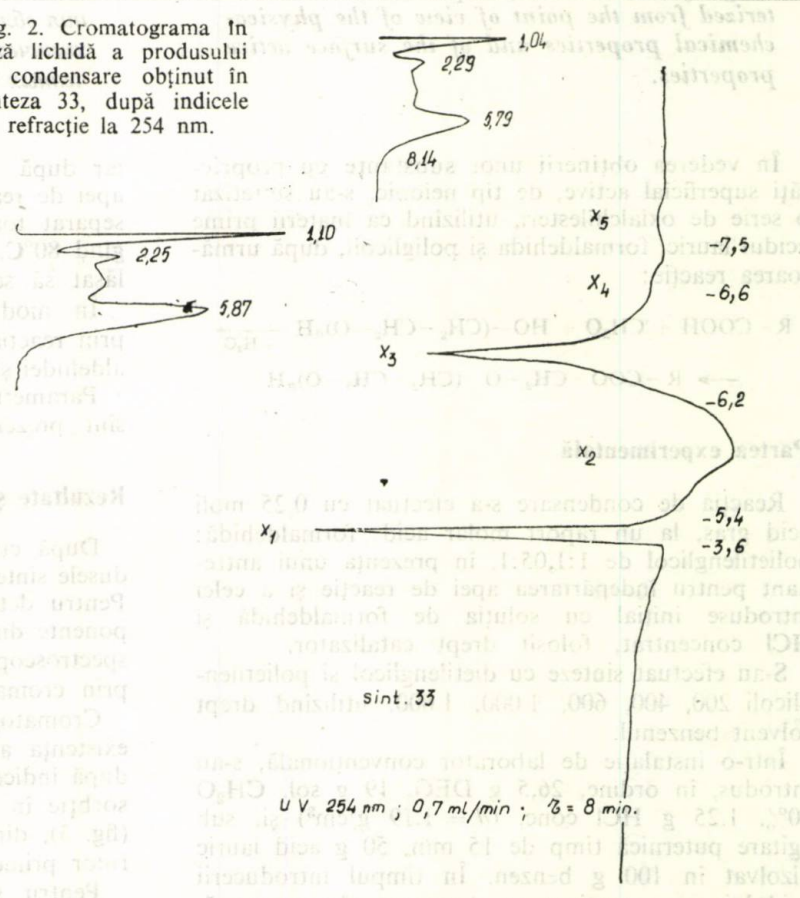


Fig. 3. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare obținut în sinteza 33, după indicele de refracție la 180 nm.

Tabelul 2

PROPRIETĂŢILE FIZICE ŞI SUPERFICIAL ACTIVE ALE SOLUŢIILOR APOASE 1% ALE OXIALCHILMETILENESTERILOR SINTETIZAŢI

Nr. sint.	Termostabilitate, %		Soluţie apoasă 1 %					C.A.	HLB calc.
					capacitate de spumare				
	110 °C	220 °C	pH	Tens. sp. dyn·cm^{-1}	D_{sp}	$S_{sp}3'$	$S_{sp}5'$		
31	98,53	85,42	7,8	33,18	0,12	0,95	0,90	13,1	12,8
32	98,25	87,27	7,6	31,76	0,16	0,90	0,90	13,7	13,3
33	97,85	87,72	7,8	30,17	0,16	0,90	0,85	14,9	14,4
34	99,16	89,11	8,0	29,72	0,18	0,85	0,85	15,2	14,6
35	98,10	90,21	7,9	27,15	0,18	0,85	0,80	15,7	15,1
36	97,38	92,05	8,1	25,30	0,20	0,80	0,80	16,9	16,2

Tabelul 3

PARAMETRII DE REACŢIE ÎN SINTEZA AMINOMETILENETERILOR ALCOOLILOR C_{7-14}

Nr. sint.	Alcool	Amină	Timp, h	Temp, °C	Rand. global, %	Apă separată ml		Aspect, culoare
						teoretic	practic	
37	C_{7-9}	$HN(C_2H_5)_2$	3	80	98,2	4,5	5	lichid uleios, brun roşcat
38	C_{7-9}	$HN(CH_2-CH_2-OH)_2$	3	80	99,7	4,5	5	lichid uleios, brun deschis
39	C_{7-9}	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	2,0	89	91,8	4,5	4,5	lichid uleios, incolor
40	C_{10-11}	$HN(CH_2-CH_2-OH)_2$	3,5	90	99,8	4,5	5	lichid uleios, gălbui
41	C_{10-11}	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	3,5	86	99,6	4,5	5	lichid uleios, incolor
42	C_{12-14}	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	2,5	80	99,8	4,5	5	idem

Tabelul 4

PARAMETRII DE REACŢIE ÎN PROCESELE DE SINTEZĂ A AMINOOXIPROPILMETILENETERILOR (13—18)

Nr. sint.	Amină	Rap. molar PPG : formaldehidă : amină	Timp, h	Temp, °C	Rand. global, %	Apă separată, ml		Aspect, culoare
						teoretic	practic	
43	$HN(C_2H_5)_2$	1:1:1	4	80	99,9	4,5	6	lichid uleios galben închis
44	$HN(C_2H_5)_2$	1:2:2	3	90	84,8	32	30	idem
45	$HN(CH_2-CH_2-OH)_2$	1:1:1	4	80	99,5	4,5	5	lichid uleios galben
46	$HN(CH_2-CH_2-OH)_2$	1:2:2	5	78	99,3	9	8	lichid uleios maro roşcat
47	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	1:1:1	4	80	99,8	4,5	5	lichid uleios gălbui
48	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	1:2:2	5	80	89,0	9	11	idem

Tabelul 5

PROPRIETĂŢILE FIZICE CARACTERISTICE SOLUŢIILOR APOASE ALE AMINOETERILOR SINTETIZAŢI

Nr. sint.	n_D^{20}	d_4^{20}, g/cm³	η^{25}, cP	I.OH	Soluţie apoasă 1%				
					pH	tens. sp., dyn·cm⁻¹	capacitate de spumare		
							D_{sp}	$S_{sp}^{3'}$	$S_{sp}^{5'}$
37	1,4341	1,010	100,25	162,7	6,30	29,18	0,16	0,95	0,95
38	1,4497	1,023	107,16	210,7	6,10	25,21	0,20	1,00	1,00
39	1,4448	1,025	135,40	190,3	6,42	26,15	0,18	0,90	0,85
40	1,4512	1,020	110,15	243,7	6,45	26,85	0,20	1,00	1,00
41	1,4541	1,021	106,02	356,3	6,51	27,17	0,16	0,85	0,85
42	1,4582	1,027	108,17	182,2	6,50	40,75	0,16	0,90	0,85
43	1,4482	1,015	102,43	170,5	6,53	35,02	0,18	0,80	0,80
44	1,4471	1,018	105,10	278,1	6,44	37,25	0,15	0,75	0,75
45	1,4535	1,027	108,45	308,9	6,25	43,99	0,22	0,95	0,95
46	1,4557	1,032	127,26	258,9	6,45	47,60	0,18	0,90	0,88
47	1,4488	1,018	140,16	193,4	7,02	42,60	0,20	0,90	0,85
48	1,4505	1,020	155,33	248,3	7,25	41,87	0,16	0,85	0,80

Toate determinările de proprietăţi fizice şi de comportament al acestor sisteme tensioactive neionice au avut în vedere caracterizarea acestor substanţe şi stabilirea domeniilor de utilizare, întrucît în literatura de specialitate datele referitoare la acest domeniu sînt insuficiente.

În consecinţă, sintezele au fost efectuate în scopul substituirii aminelor grase obţinute prin aminarea acizilor graşi, cu produse de condensare a alcoolilor graşi cu formaldehida şi amine inferioare, intermediari mult mai uşor accesibili.

Reacţiile globale după care se realizează aceste produse sînt, în general, de forma:

$$R-COOH + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} RCONH_2 \xrightarrow{+H_2} R-CH_2-NH_2 \xrightarrow{+\,CH_2-CH_2\,(O)} R-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-O)_nH$$

iar în cazul sintezelor pe bază de reacţii în sistem ternar cu formaldehidă:

$$R-OH + CH_2O + HN(CH_2-CH_2-OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} R-O-CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2$$

sau:

$$R-OH + CH_2O + HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} R-O-CH_2-N(C_2H_5)_2$$

Produsele de condensare cu formaldehidă pot fi în continuare supuse unor procese de cuaternizare cu acizi minerali sau organici sau cu halogenuri.

În cazul în care în locul unui alcool gras se folosesc polipropilenglicoli, se obţin produse de condensare cu grupări OH terminale, care pot fi mai departe supuse unui proces de polietoxilare, căpătînd astfel noi calităţi. De asemenea, azotul terţiarpoate fi cuaternizat, şi astfel se obţin materii prime importante pentru realizarea sistemelor active de suprafaţă.

Reacţiile globale după care au loc reacţiile de condensare ternară cu formaldehida sînt de forma:

$$HO-(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_nH + CH_2O + HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{-H_2O} HO-(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_n-CH_2-N(C_2H_5)_2$$

$$HO-(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_nH + 2CH_2O + 2HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{-H_2O} (C_2H_5)_2-N-CH_2-O-(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_n-CH_2-N(C_2H_5)_2$$

În aceste reacţii drept componentă metilenică s-a utilizat mono- şi dietanolamina.

Reacţia de condensare a fost efectuată într-o instalaţie de laborator similară cu cele descrise anterior. S-a lucrat sub atmosferă de N_2, antrenarea apei de reacţie a fost efectuată cu ajutorul benzenului, iar cantitatea de reactanţi a fost raportată la 0,125 moli formaldehidă, la un raport molar alcool : formaldehidă : amină de 1:1:1. Benzenul a fost îndepărtat prin distilare la vid.

Parametrii de reacţie sînt prezentaţi în tabelul 3.

Din analiza spectrelor de absorbţie în IR rezultă următoarele benzi de absorbţie caracteristice pentru sinteza 37: benzile caracteristice eterilor la 940, 1 070 şi 1 250 cm^{-1}, iar pentru sintezele 38—42 apar benzi intense, largi, la 3 400 cm^{-1}, indicînd gruparea hidroxil terminală şi grupa aminică.

În cazul sintezei aminooxialchileneterilor, sintezele s-au efectuat în prezența HCl concentrat (0,24 g) drept catalizator și la raporte molare diferite, utilizînd drept materie primă PPG 420.

Parametrii de reacție și principalele caracteristici fizico-chimice ale produselor obținute sînt prezentate în tabelul 4.

În spectrele de absorbție în IR ale acestor produse apar clar (ascuțit, intens) benzile caracteristice legăturii eterice la 940 și 1 070 cm^{-1}, precum și benzi intense, largi, la 3 400 cm^{-1}, pentru grupările aminice și hidroxilice.

Produsele sintetizate au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților fizice, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 5.

Produsele de condensare, cu o viscozitate relativ ridicată, prezintă proprietăți superficial active, alchilaminometilenesterii (sint. 37—42) avînd o comportare mai bună față de alchilaminometilenpoliglicoli (sint. 43—48).

Concluzii

S-au sintetizat în condiții de laborator oxialchilenesteri și alchilaminometilenesteri prin reacții de condensare a formaldehidei cu acidul lauric, polietilenglicoli, amine și alcooli grași. Produsele sintetizate au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților fizico-chimice.

Datorită structurii lor, în funcție de natura radicalilor oxialchilenici, și prezenței atomului de azot în moleculă, produsele sintetizate prezintă în mod diferențiat proprietăți active de suprafață.

Bibliografie

1. PĂRĂUȘANU, V., PONORAN, I., MIHĂILĂ, V., Rev. Chim. 34, nr. 10, 1983, p. 873.
2. PĂRĂUȘANU, V., PONORAN, I., Rev. Chim. 34, nr. 12, 1983, p. 1075.

Intrat în redacție: 4. III. 1983

recenzii

* * * Catalysis, Science and Technology. **Cataliză, știință și tehnologie.** Editori: J. R. Anderson și M. Boudart. Volumul 1. Springer Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1981, 309 p.

Domeniul catalizei a devenit atît de vast, încît tratarea întregului subiect, cuprinzînd atît aspectele teoretice, fundamentale, cît și pe cele tehnologice, la nivelul atins în prezent, depășește, practic, posibilitățile unui singur autor.

În volumul recenzat, această dificultate este depășită prin tratarea fiecărui subiect de către autori diferiți, selectați din rîndul oamenilor de știință care, prin contribuțiile lor originale, au avut un rol hotărîtor în dezvoltarea domeniului descris. Fiecare capitol este prezentat în perspectiva dezvoltării sale istorice, de la începuturi pînă la realizările din zilele noastre, dar cu perspectiva evoluțiilor viitoare.

Volumul 1 este constituit din 5 capitole care reprezintă o judicioasă introducere în domeniu, prin prezentarea evoluției, în timp, a catalizei industriale, a reactoarelor catalitice și a trei din cele mai importante grupe de tehnologii în care hidrogenul joacă un rol predominant.

Capitolul 1, scris de H. Heineman, face o prezentare completă a evoluției catalizatorilor industriali, cu sublinierea momentelor cruciale în evoluția catalizei industriale. După o scurtă introducere, în care este parcursă întreaga istorie a domeniului, precum și volumul și valoarea producției de catalizatori în S.U.A., sînt prezentate reacțiile catalizate acid, și anume, cracarea catalitică, oligomerizarea acidă a olefinelor, alchilarea hidrocarburilor C_3-C_4 și alchilarea cu olefine a hidrocarburilor aromate și, separat de aceasta, cataliza pe zeoliți, catalizatorii bifuncționali, cu referire la reformarea naftei, izomerizarea xilenilor și hidrocracarea produselor petroliere. Catalizatorii de hidrogenare cuprind hidrodesulfurarea, hidrodenitrifierea, hidrogenarea selectivă și producția hidrogenului, sinteza amoniacului și sinteza metanolului ca și reacțiile de dehidrogenare a hidrocarburilor și de dezalchilare a hidrocarburilor alchil aromatice, de lichefiere și gazeificare catalitică a cărbunilor, de oxidare heterogenă, de amoxidare și oxiclorurare a hidrocarburilor și de disproporționare a olefinelor. Sînt prezentate, de asemenea, dezvoltarea catalizei industriale omogene și a polimerizării catalitice și domeniile mai noi, ale catalizatorilor pentru controlul noxelor de la autovehicule și pentru celule de combustie.

În capitolul al 2-lea, J.C.R. Turner face o trecere în revistă a teorei reactoarelor catalitice. În primele paragrafe se prezintă aplicarea celor 3 ecuații de bază, și anume, ecuațiile: bilanțului de materiale, a bilanțului energetic și a vitezei de reacție, la reactoare discontinue, cu volum constant, reactorul semicontinuu, reactorul continuu cu agitare, reactorul tubular și reactoare mai complicate, aplicate industrial.

În paragrafele următoare, sînt luate în considerare relațiile dintre reactor și procesele fizico-chimice care au loc în acesta, în prezența catalizatorilor, respectiv, fenomenele de difuzie, adsorbție, reacție și desorbție și influența acestora asupra eficacității reactorului considerat. În final, sînt analizate aspectele legate de sinteza catalizatorilor, testarea lor în reactoare de laborator, realizarea regimului staționar de funcționare și dezactivarea catalizatorilor.

În capitolul al 3-lea, „Activarea catalitică a dinitrogenului", redactat de A. Ozaki și K. Aika, într-un volum relativ restrîns, dar excepțional sistematizate, sînt prezentate cunoștințele actuale despre adsorbția și chemosorbția dinitrogenului, despre catalizatorii pentru sinteza amoniacului, cinetica și mecanismul sintezei și al descompunerii amoniacului, ca și natura suprafeței active, sub aspect structural și electronic. Un loc aparte îl ocupă activarea dinitrogenului cu complecși metalici, bazată mai ales pe descoperirea capacității de ligand a dinitrogenului, cu deformarea legăturilor N—N, pînă la limita la care devine posibilă activarea moleculei N_2 la temperatura și presiunea mediului ambiant, cu formarea de legături H—N și C—N. Sinteza Fischer—Tropsch este tratată de M. E. Dry, în capitolul al 4-lea al volumului. Pe lîngă sistematizarea datelor cunoscute asupra acestui proces din lucrările mai vechi și din experiența industrială acumulată în R. F. Germania, în perioada 1927—1944, autorul prezintă datele mai puțin cunoscute în literatură, dar relativ recente, dobîndite de cercetătorii de la compania SASOL, din Republica Sud-Africană, din lucrările proprii și mai ales din experiența dobîndită în singurele instalații industriale din lume care utilizează, în prezent, reacția de hidrogenare selectivă a oxidului de carbon pentru fabricarea hidrocarburilor sintetice. Pe lîngă aspectele teoretice ale procesului, implicînd cunoașterea reactoarelor, a catalizatorilor, cît și termodinamica, cintetica și mecanismul de reacție, sînt prezentate schemele de flux și bilanțurile de materiale din instalațiile SASOL I și SASOL II.

În ultimul capitol, al 5-lea, al volumului, J. M. Sinfelt, tratează reformarea catalitică, proces care continuă să reprezinte una din cele mai importante aplicații industriale ale catalizei. Sînt tratate aspectele referitoare la mecanismul și cinetica reacțiilor care au loc în procesul de reformare și natura catalizatorilor de reformare. Un loc aparte îl ocupă prezentarea catalizatorilor bimetalici și consecințele tehnologice ale introducerii lor în practică.

Volumul analizat este deosebit de util specialiștilor români prin privirea de ansamblu pe care o realizează asupra domeniilor catalizei industriale ca și prin perspectivele noi pe care le prezintă trei din cele mai importante domenii ale tehnologiei chimice, domenii care își vor menține și poate chiar amplifica ponderea în cadrul industriei chimice, dar pe baze noi, în mare măsură previzibile.

G. POP

GEORGETA M. GHERASIM
SILVIA PECINCU
ION ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina

II. Studiul proceselor de rearanjare şi scindare a 1,2-bis(3-caroboxiacriloil) hidrazinei, în diferite condiţii de reacţie

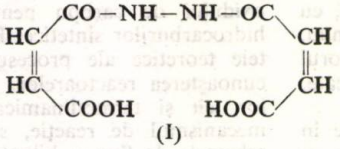
C.Z.: 547.417 : 66.092

S-au studiat procesele de rearanjare şi scindare a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei. În funcţie de condiţiile de reacţie, s-a obţinut hidrazida maleică, N,N'-bisizomaleinimida, acidul fumaric, clorhidratul şi sulfatul de hidrazină. Se prezintă mecanismul acestor procese şi dovezi structurale pentru toate produsele de reacţie.

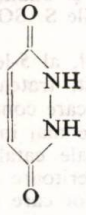
The rearrangement and scission processes of 1,2-bis(3-carboxyacryloyl)hydrazine have been studied. Depending on the reaction conditions, maleic hydrazide, N,N'-bisizomaleimide, fumaric acid, hydrazine hydrochloride and sulfate were obtained. Discussions concerning the mechanism of these processes and structure proofs for all the reaction products are presented.

Были изучены процессы перестановки и расщепления 1,2-бис(3-карбоксиакрилоил) гидразина. В зависимости от условий реакции были получены малеиновый гидразид, N,N'-бисизомалеинимид, фумаровая кислота, хлоргидрат и сулфат гидразина. Обсуждается механизм этих процессов и структура всех продуктов реакции.

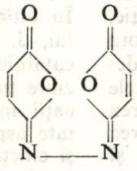
În literatura de specialitate, s-a arătat că prin fierberea 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei (BCAH) (I) în apă sau în acid acetic, se formează 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-piridazina (hidrazida maleică) (II) [1], iar în anumite condiţii, încercările de ciclizare au condus la N,N'-bisizomaleinimida (III) [2].



(I)



(II)



(III)

Au fost reluate cercetările asupra proceselor de rearanjare şi scindare a BCAH (I), pentru a stabili reactivitatea grupelor funcţionale ale acestei combinaţii simetrice. În lucrarea precedentă [3], s-a arătat că moleculele BCAH (I) sînt puternic asociate şi conjugate, ar comportarea sa faţă de *n*-butilamină depinde de natura solventului şi de temperatura de reacţie.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **35**, nr. 1, 1984, p. 24.

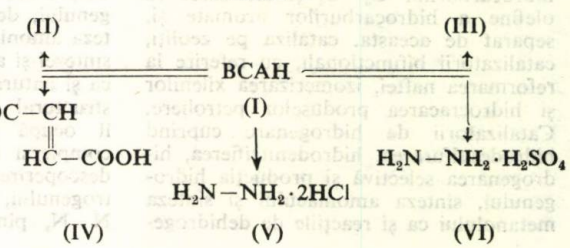
Chim. GEORGETA GHERASIM, chim. SILVIA PECINCU şi prof. dr. doc. ION ZUGRĂVESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"-Iaşi.

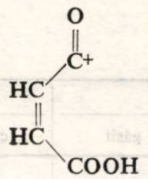
Rezultate

În diverse condiţii de reacţie, comportarea BCAH (I) este surprinzătoare (Schema 1). Analizînd datele prezentate în tabelul 1, se desprind următoarele concluzii:

1. În etanol absolut, la reflux, BCAH rămîne nemodificată (nr. 1).
2. Încercările de esterificare ale BCAH (I) au condus la hidrazida maleică (II) (nr. 3 şi 4);
3. În apă sau în solvenţi slab acizi, se formează combinaţia (II) cu randamente mari, într-un timp scurt (nr. 5—9).
4. Agenţii ciclodeshidratanţi utilizaţi la sinteza maleinimidelor [7] şi bismaleinimidelor [8] acţionează asupra BCAH numai pînă la treapta de izoimidă (III) (nr. 11—20):
5. În acid acetic glacial la reflux, în prezenţa H_2SO_4 concentrat drept catalizator, rezultă acidul fumaric (IV) (nr. 21):
6. Introducerea BCAH (I) în acizi minerali tari, concentraţi (HCl, H_2SO_4) produce o reacţie exotermă, cu separarea sărurilor hidrazinei (V) şi (VI) (nr. 22 şi 23);

Schema 1





(VII)

7. Încercările autorilor de a surprinde un carbocation de tipul (VII) nu au avut succes (nr. 2, 3, 8 şi 10).

Structura produselor (II) — (VI) a fost confirmată prin metode chimice (tabelul 2) şi prin analiză spectrală, în comparaţie cu combinaţiile sintetizate conform metodelor descrise în literatură [1, 4—6].

Combinaţiile (V) şi (VI) au prezentat reacţiile specifice hidrazinei [5,6]: decolorare instantanee a soluţiilor 5% de $KMnO_4$, reducerea soluţiilor de $AgNO_3/NH_3$ la argint metalic (oglindă) şi formarea unui precipitat galben de benziliden—azină la contactul cu benzaldehida.

Discuţii

Mecanismele prcceselor de rearanjare şi scindare a BCAH ar putea fi explicate luînd în consideraţie structura şi geometria sa moleculară [3]. În cele ce urmează autorii prezintă cîteva dintre mecanismele propuse.

1. *Formarea hidrazidei maleice* (II)

S-a arătat [3] că, în solvenţi acizi, moleculele de BCAH se află în configuraţie ZZZ similară diacilhidrazinelor [9,10], posibilitatea existenţei unor structuri iminolice fiind eliminată. Ca urmare, la temperaturi ridicate, reacţia de formare a hidrazidei (II) poate debuta prin atacul protonului asupra unui atom de azot N_1 din (I). Apariţia sarcinii pozitive pe atomul N_1 (IIa), pe de o parte polarizează legătura $C-N_1$ labilizînd-o, iar pe de altă parte, transformă configuraţia piramidală a atomului de azot N_1 într-o configuraţie tetraedrică. Procesul este facilitat şi de prezenţa grupei carboxilice, a cărei influenţă electrono-acceptoare se transmite prin conjugare. Aceasta va conduce la o stare de tranziţie (IIa) care printr-un mecanism concertat, va da naştere la hidrazida (II) şi acid maleic.

Într-adevăr, după îndepărtarea produsului (II), acidul maleic a fost separat prin evaporarea soluţiei şi caracterizat prin analize chimice şi spectrale.

2. *Formarea N,N'-bisizomaleinimidei* (III)

În condiţiile de obţinere a compuşilor maleinimidici [7, 8], BCAH(I) se rearanjează la N,N'-bisizomalein-

Tabelul 1

COMPORTAREA BCAH (I) ÎN DIVERSE CONDIŢII DE REACŢIE ŞI PRODUSELE CORESPUNZĂTOARE (SCHEMA 1)

Nr.	Produs de reacţie[a]	Condiţii de reacţie[b]				%
		solvent	T, °C	t, hr	catalizator (ml, g)	
1	(I)	EtOH	Reflux	10	—	96,5
2	(I)	benzen	Reflux	10	$AlCl_3$ (0,01)	84,4
3	(II)	MeOH	Reflux	1	H_2SO_4 conc. (0,1)	78,7
4	(II)	EtOH	Reflux	1	H_2SO_4 conc. (0,1)	77,5
5	(II)	AcOH	Reflux	0,5	—	84,5
6	(II)	apă	Reflux	0,5	—	95,8
7	(II)	apă	Reflux	0,5	HCl conc. (0,1)	98,0
8	(II)	AcOH	Reflux	1	benzen (3)	83,6
9	(II)	HCOOH	25/distilare	5/0,5	—	95,4
10	(II)	nitrobenzen	98	1	C_6H_6(6), $AlCl_3$(0,01)	30,9
11	(III)	$(CF_3CO)_2O$	Reflux	6	—	67,4
12	(III)	$SOCl_2$	Reflux	8	—	65,2
13	(III)	Ac_2O	25	8	—	10,0
14	(III)	Ac_2O	50	2	—	18,7
15	(III)	PPA	40	10	—	21,3
16	(III)	AcCl	Reflux	10	—	42,8
17	(III)	DMF	70	2	P_2O_5 (2)	68,6
18	(III)	Ac_2O	50	4	AcONa (1)	15,5
19	(III)	xilen	Reflux	20	distilare	45,2
20	(III)	toluen	Reflux	20	distilare	44,7
21	(IV)	AcOH	Reflux	16	H_2SO_4 conc. (0,05)	79,8
22	(V)	HCl conc.	40	0,5	—	80,5
23	(VI)	H_2SO_4 conc.	25	0,5	—	86,2

a) 0,005 moli BCAH (I) în 25 ml solvent. Semnificaţii: EtOH = etanol, MeOH = metanol, AcOH = acid acetic glacial, Ac_2O = anhidridă acetică PPA = acid polifosforic, AcCl = clorură de acetil, DMF = N,N-dimetilformamidă;

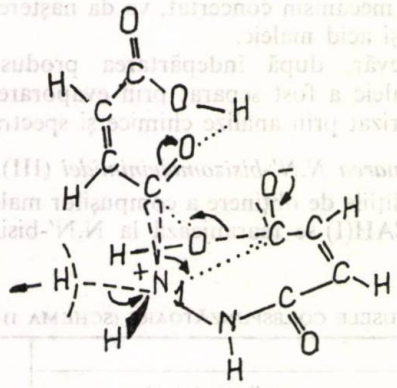
b) Puncte de topire: (I) 181—184° (lit.[4] 183—184°); (II) 297—300° (lit. [1] 300°); (III) 258—260° (lit. [4] 260°); (IV) 287° subl. (lit. [5,6] 287° subl.); (V) 196—198° (lit. [5,6] 198°); (VI) 251—253° (lit. [5,6] 254°).

Tabelul 2

ANALIZA ELEMENTARĂ A PRODUSELOR (I) — (IV)

Produs	Formula brută	C, %		H, %		N, %	
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
(I)	$C_8H_8N_2O_6$	42,11	41,89	3,53	3,52	12,28	12,12
(II)	$C_4H_4N_2O_2$	42,86	42,61	3,60	3,56	24,99	24,54
(III)	$C_8H_4N_2O_4$	50,00	49,57	2,03	1,96	14,58	14,25
(IV)	$C_4H_4O_4$	40,55	40,27	3,46	3,39	—	—

imida (III). Avînd în vedere studiile efectuate pe combinaţii similare [1,4,12—15], se pare că procesul este asistat de solvent, izomerizarea fiind favorizată de existenţa formei iminolice a BCAH (I).



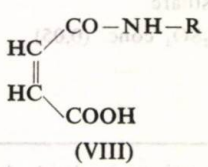
(IIa)

Reacţia debutează prin atacul unei molecule de solvent (care se află în exces) asupra BCAH, cu formarea probabilă a unui intermediar (III a), care se rearanjează la produsul (III), favorizat din punct de vedere cinetic. Intermediari similari au fost puşi în evidenţă în cadrul studiilor efectuate asupra proceselor de ciclodeshidratare a acizilor maleamici (VIII), cu ajutorul clorurilor de acil [16], clorurii de tionil [17], anhidridei trifluoracetice [18], şi a anhidridei acetice [16,19] sau a altor combinaţii cu DMF [20] sau PPA [21].

Randamentele mici obţinute în cazul unora dintre agenţii de ciclodeshidratare, s-ar putea explica prin reacţiile competitive care se produc, grupa hidrazinică putîndu-se elimina în medii acide, la temperaturi ridicate.

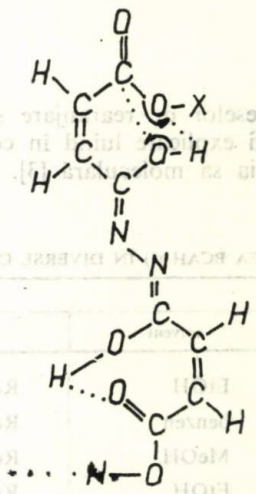
3. *Formarea produselor* (IV) — (VI)

Mecanismul acestor scindări avansate pare să fie mult mai complicat.



(VIII)

Deoarece prin refluxarea BCAH (I) în acid acetic se formează compusul (II), este posibil ca, în prezenţa unei cantităţi catalitice de acid sulfuric concentrat legătura $C—N_I$ din starea de tranziţie (II a) să se scindeze înainte de rearanjare, ceea ce va conduce la o sare intermediară nestabilă (IVa) şi acid maleic. Ulterior, această sare poate suferi o acidoliză asemănătoare cu cea descrisă la punctul 1, legătura



X = $-COCF_3$

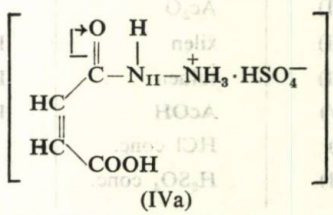
$-COCH_3$

$-SOCl_2$

$-PO_3H_2$

$-DMF$

$C—N_{II}$ fiind labilizată de prezenţa grupelor învecinate. La temperaturi ridicate, acidul maleic format se izomerizează la acidul fumaric (II) sub influenţa mediului acid, comportare cunoscută [22].



(IVa)

Acidoliza BCAH (I) în medii de acizi minerali concentraţi (HCl, H_2SO_4) probabil, are loc printr-un proces similar celui descris pentru hidrazide [11].

Prin urmare, procesele de scindare şi rearanjare ale BCAH (I) depind de următorii factori: a) natura solventului; b) temperatura de reacţie; c) natura catalizatorului şi d) timpul de reacţie. Este posibil ca, în condiţii blînde, BCAH (I) să se comporte în mod diferit faţă de agenţii nucleofili, avînd diverse valori ale bazicităţii.

Concluzii

1. S-au studiat procesele de rearanjare şi scindare ale 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei (BCAH) (I), în diferite condiţii de reacţie.

2. Solvenţii slab acizi şi temperaturile ridicate favorizează formarea hidrazidei maleice (II), într-un timp scurt.

3. În prezenţa agenţilor de ciclodeshidratare, BCAH (I) se rearanjează la N,N'-bisizomaleinimida (III), randamentele fiind scăzute datorită producerii unor reacţii secundare.

4. În acid acetic glacial la reflux timp îndelungat, în prezenţa catalitică a acizilor tari (H_2SO_4), rezultă acidul fumaric, ca urmare a izomerizării acidului maleic intermediar.

5. Acizii minerali tari, concentraţi (HCl, H_2SO_4), scindează moleculele de BCAH (I) la temperaturi joase, pînă la sărurile hidrazinei (clorhidrat, sulfat).

6. Reacţiile de acidoliză ale BCAH (I) depind de aciditatea mediului, de temperatură şi de durata procesului.

Partea experimentală

Punctele de topire au fost luate în capilare deschise, utilizînd un aparat tip Gallenkamp. Analizele elementare au fost efectuate cu ajutorul unui aparat Mod. 1102 Carlo Erba. Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru tip Unicam-SP-200, pe pastile de KBr. Spectrele RMN s-au înregistrat cu ajutorul unui aparat tip Jeol-60. Solvenţii, utilizaţi în această lucrare au fost purificaţi prin metode clasice, iar substanţele de referinţă de provenienţă comercială au fost recristalizate din solvenţii adecvaţi.

1,2-Bis(3-carboxiacriloil)hidrazina (I) a fost sintetizată conform metodei lui H e d a y a şi colab. [4], prin reacţia dintre hidratul de hidrazină 99% (0,5 moli) şi anhidrida maleică (1 mol) în acid acetic glacial, la temperaturi sub 25°C. Spectrele în IR şi RMN ale combinaţiei (I) au fost discutate într-o lucrare anterioară [3], analiza elementară fiind redată în tabelul 2.

1,2,3,6-Tetrahidro-3,6-dioxo-piridazina (hidrazida maleică) (II) s-a obţinut în condiţiile de reacţie prezentate în tabelul 1, datele analitice fiind redate în tabelul 2.

Spectrul în IR (KBr, cm^{-1}): 3165, 3065, 2965, 2605, 1665, 1555, 1425, 1275, 1215, 1135, 1015, 845, 825.

Spectrul RMN (δ, p.p.m.): 7,68 în acid trifluoracetic la temperatura camerei.

Această combinaţie a fost preparată şi conform unei metode descrise în literatură [1], cu scopul comparării proprietăţilor produsului final cu ale hidrazidei (II).

N,N'-Bisizomaleinimida (III) a rezultat ca urmare a acţiunii agenţilor de ciclodeshidratare asupra BCAH (I), în diferite condiţii de reacţie (tabelul 1), analiza elementară fiind prezentată în tabelul 2. Spectrul în IR (KBr, cm^{-1}): 3070, 1790, 1650, 1560, 1408, 1267, 1080, 1070, 918, 846, 723, 590, 455.

Spectrul RMN (δ, p.p.m.): 7,25 în acid trifluoracetic, la temperatura camerei.

Utilizînd un principiu descris în literatură [4], această bisizoimidă a fost sintetizată, apoi proprietăţile ei au fost comparate cu cele ale combinaţiei (III).

Acidul fumaric (IV) s-a format ca urmare a procesului de scindare a BCAH (I), în condiţiile de reacţie prezentate în tabelul 1. Analiza elementară este redată în tabelul 2. Spectrele în IR şi RMN ale combinaţiei (IV) au fost identice cu cele ale acidului fumaric de referinţă.

Clorhidratul de hidrazină (V) a fost obţinut prin reacţia de scindare a BCAH (I), în HCl conc. (tabelul 1). Structura acestei combinaţii a fost confirmată prin reacţiile de recunoaştere prezentate în cadrul lucrării şi prin punctul de topire în amestec cu sarea corespunzătoare a hidrazinei (sursă comercială).

Sulfatul de hidrazină (VI) a rezultat prin tratarea BCAH (I) cu H_2SO_4 conc. (tabelul 1). Structura sa a fost confirmată printr-o cale similară celei descrise la combinaţia (V).

Bibliografie

1. FEUER, H., WHITE, E. H. şi WYMAN, J. E., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 3790.
2. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Europ. Polymer J., **14**, 1978, p. 985.
3. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chim. Bucureşti, **35**, nr. 1, 1984, p. 24.
4. HEDAYA, E., HINMAN, R. L. şi THEODOROPULOS, S., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 1311.
5. ALBERT, F. şi GREFF, C.,,Analiza compuşilor organici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1962.
6. KUZNEŢOV, V. L. şi colab.,,Reactivi şi produse chimice", Ed. Tehnică, Bucureşti. 1956.
7. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chim. Bucureşti, **35**, nr. 3/1984, p. 298
8. GHERASIM, M. G., PECINCU, S., SAVA, M., RĂCARU, G., MANDRIC, GH. şi CHIRIAC, C., ibid., sub tipar.
9. BOUCHET, PH., ELGUERO, J., JACQUIER, R. şi PEREILLO, J. M., Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 2264.
10. ALCADE, E., DE MENDOZA, J. şi ELGUERO, J., Org. Magn. Resonance, **4**, 1972, p. 733.
11. SMITH, P. A.,,Open-Chain Nitrogen Compounds", W. A., Benjamin, Inc., N. Y., Amsterdam, 1965.
12. FEUER, H. şi RUBINSTEIN, H., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 5873.
13. GODIN, J. şi LE BERRE, A., Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 4210.
14. RUBINSTEIN, H., SKARBEK, J. E. şi FEUER, H., J. Org. Chem., **36**, 1971, p. 3372.
15. RUBINSTEIN, H., PARNAROUSKIS, M. şi FEUER, H., ibid., **38**, 1973, p. 2167.
16. PYRIADI, T. M. şi HARWOOD, H. J., ibid., **36**, 1971, p. 821.
17. PYRIADI, T. M., ibid., **37**, 1972, p. 4184.
18. RODERICK, W. R., ibid., **28**, 1963, p. 2018 şi **29**, 1964, p. 745.
19. SAUERS, C. K., ibid., **34**, 1969, p. 2275
20. FEDINA, V. M., KOLESNIKOV, V. S. şi FEDOTOVA, O. YA., Visn. L'viv. Politekh. Inst. , **82**, 1974, p. 133.
21. YODA, N. şi KURIHARA, M., J. Polymer Sci., D—**5**, 1971, p. 109.
22. KRAMER, G. M., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 3453.

Intrat în redacţie: 15. VI. 1981

SOLOMON STERNBERG
VIOREL BRÂNZOI
DORINA MARA

Oxidarea anodică a acizilor ortanilic și metanilic pe electrozi de platină lucioasă

C.Z.: 547.58: 541.138.2

Folosind metoda potențiodinamică și electrozi lucioși de Pt, s-a studiat oxidarea anodică a acizilor ortanilic și metanilic, în funcție de pH-ul soluției, concentrația substanței organice, temperatura mediului, precum și în funcție de potențialul electrodului de lucru. Parametrii cinetici determinați din curbele de polarizare, precum și rezultatele analizelor spectrale au dus la stabilirea unor mecanisme de oxidare a celor doi acizi, în mediu acid și neutru.

Using the potentiodynamic method and smooth platinum electrodes, the anodic oxidation of orthanilic and methanilic acids was studied. The influence of pH, organic substance concentration, medium temperature and of the electrode potential have been investigated. On the basis of the kinetic parameters determined from polarization curves and the results of spectral analysis, two simpler mechanisms for oxidation of ortanilic and metanilic acids can be postulated.

С помощью потенциодинамического метода с применением глянцевых платиновых электродов было изучено анодное окисление ортаниловой и метаниловой кислот в зависимости от pH раствора, концентрации органического вещества, температуры среды и потенциала рабочего электрода. Кинетические параметры, вытекающие из кривых поляризации, а также результаты спектрального анализа привели к установлению механизма окисления двух кислот в кислой и нейтральной среде.

Studiul oxidării anodice a acizilor aminobenzensulfonici a fost efectuat în legătură cu epurarea apelor reziduale din industria organică de sinteză, precum și cu investigarea unor noi posibilități de dozare analitică a acestor compuși.

În acest studiu s-au examinat comportarea celor doi acizi aminobenzensulfonici (ortanilic și metanilic) într-un domeniu de *p*H cuprins între 0,5 și 6,5, la concentrații și temperaturi diferite, precum și influența substituenților de inel asupra mecanismului de oxidare anodică a grupei NH_2. Rezultatele obținute au condus la stabilirea unui mecanism de electrooxidare a acestor acizi.

Partea experimentală

Curbele de polarizare au fost obținute prin tehnica potențiodinamică, folosind în acest scop un ansamblu potențiostatic Radelkis. Trasarea curbelor de polarizare s-a făcut cu ajutorul unui înregistrator X—Y. Instalația electronică folosită, celula electrochimică, precum și modul de lucru au fost prezentate în unele lucrări anterioare [1—4]. De menționat că înaintea fiecărei determinări electrozii au fost pretratați chimic (cu amestec 1:1 de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat) și electrochimic, prin polarizări anodice și catodice repetate pînă la obținerea unei suprafețe activate și reproductibile a electrodului de lucru (anodul). Soluțiile au fost preparate din reactivi p.a. și apă dublu distilată. Electroliții de fond au fost: acidul sulfuric și amestec de acid sulfuric și sulfat de sodiu (cu menținerea constantă a ionului sulfat).

Rezultate și discuții

În figura 1 a sînt prezentate curbele curent — potențial obținute pentru electrolitul-suport (curba reprezentată prin linie continuă groasă) și, respectiv, pentru electrolitul-suport plus acidul ortanilic și metanilic. Comparînd voltamogramele celor doi acizi aminobenzensulfonici cu voltamograma fondului, se constată apariția a două picuri de oxidare în plus față de fond, pe curba anodică crescătoare. Aceasta pune în evidență oxidarea celor doi acizi organici în două trepte. Adaosul celor două substanțe la electrolitul de fond modifică și alura curbei anodice descrescătoare. Se observă apariția unui pic ce corespunde reducerii produsele de oxidare obținute la baleierea anodică crescătoare. Investigînd com-

Prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, dr.chim. VIOREL BRÂNZOI, și ing. DORINA MARA, Institutul Politehnic-București, Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

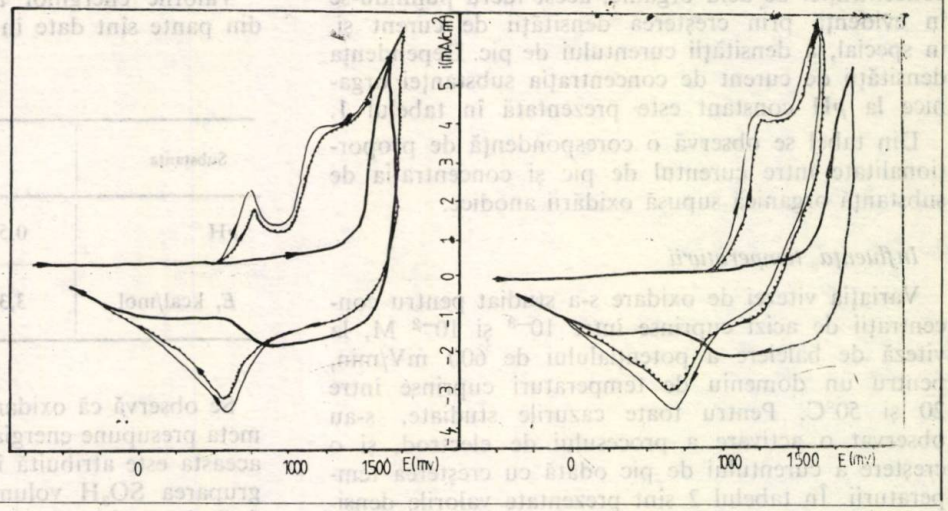


Fig. 1. Curbele curent—potențial ale acidului ortanilic și metanilic în soluție apoasă de pH = 6,5 (fig. 1a) și de pH = 0,5 (fig. 1b):
— fondul; . . . ortanilic; — metanilic.

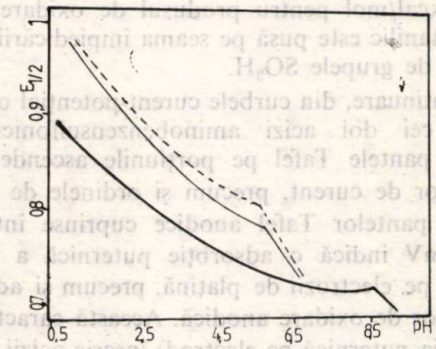


Fig. 2. Variația potențialului de semiundă în funcție de pH:
····· acid ortanilic; — acid metanilic; — anilină.

portarea celor doi acizi aminobenzensulfonici în raport cu pH-ul soluției, s-a observat că, pînă la un pH apropiat de 6, alura curbelor nu se modifică, iar cu creșterea pH-ului valoarea potențialului se deplasează spre valori mai puțin pozitive (fig. 1 a și 1 b). Reprezentînd grafic $E_{1/2}$ (pH), se observă că tendința curbei este similară pentru cei doi compuși. Există o deplasare către valori mai puțin pozitive ale potențialului de semiundă pînă la pH-uri ce corespund pK-urilor acizilor, după care deplasarea este mai lentă pînă la pH cuprins între 5,5 și 6, în funcție de acidul aminobenzensulfonic considerat, iar apoi potențialele de semiundă descresc semnificativ, așa după cum se poate vedea în figura 2. Această tendință concordă cu observațiile făcute de A d a m s [5] pentru anilină și poate fi atribuită unei deprotonări succesive a grupei NH_3^+, dacă pH-ul crește. Explicarea tendinței curbei peste pH = 6, este mai dificilă pentru că la aceste valori ale pH-ului cei doi acizi sînt complet deprotonați și trebuie să se considere alți factori care pot influența potențialul de oxidare, cum ar fi formarea unui strat superficial de oxid de platină, favorizat de creșterea pH-ului. În cazul anilinei [6], s-a observat o schimbare similară a potențialului de semiundă. la pH = 9,3, la care anilina este complet deprotonată și această schimbare a fost atribuită unei modificări a mecanismului de oxidare electrochimică. Este posibil ca o astfel de modificare observată la pH = 9,3 pentru anilină să aibă loc la pH = 5,5—6 pentru acizii aminobenzensulfonici studiați, datorită caracteristicilor acido-bazice diferite ale acestora din urmă, precum și caracterului acid al produselor de reacție. Trebuie menționat faptul că între acidul ortanilic și metanilic există o strînsă similaritate, în sensul următor: în mediu acid, ambii compuși organici prezintă un singur pic de oxidare, iar în mediu neutru, două picuri de oxidare. Schimbarea alurii curbei are loc în jurul pH-ului 6. Ilustrarea celor arătate s-a făcut în figurile 1a și 1b.

Influența concentrației acidului organic

Indiferent de pH-ul la care are loc oxidarea, s-a observat o creștere a vitezei de oxidare cu creșterea

Tabelul 1

VARIAȚIA DENSITĂȚII CURENTULUI DE PIC LA CREȘTEREA CONCENTRAȚIEI SUBSTANȚEI ORGANICE

Substanța / pH = 0,5	C.10³ M	i_p, mA	Substanța / pH = 6,5	C.10³ M	i_p, mA
m-ABS	10	0,23	*m*-ABS	10	0,3
	5	0,21		5	0,28
	2,5	0,19		2,5	0,27
o-ABS	10	0,925	*o*-ABS	10	0,65
	5	0,75		5	0,5
	2,5	0,53		2,5	0,41

concentrației de acid organic, acest lucru punîndu-se în evidență prin creșterea densității de curent și, în special, a densității curentului de pic. Dependența densității de curent de concentrația substanței organice la *p*H constant este prezentată în tabelul 1.

Din tabel se observă o corespondență de proporționalitate între curentul de pic și concentrația de substanță organică supusă oxidării anodice.

Influența temperaturii

Variația vitezei de oxidare s-a studiat pentru concentrații de acizi cuprinse între 10^{-3} și 10^{-2} M, la viteză de baleiere a potențialului de 600 mV/min, pentru un domeniu de temperaturi cuprinse între 20 și 50°C. Pentru toate cazurile studiate, s-au observat o activare a procesului de electrod, și o creștere a curentului de pic odată cu creșterea temperaturii. În tabelul 2 sînt prezentate valorile densității curentului de pic și ale potențialului de pic în funcție de temperatură.

Tabelul 2

VARIAȚIA DENSITĂȚII CURENTULUI DE PIC ȘI A POTENȚIALULUI DE PIC, FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ, PENTRU ACIDUL METANILIC ȘI ORTANILIC

Substanța	*p*H	*T*, °K	i_p, mA	E_p, mV
m-ABS	0,5	293	0,3	825
		298	0,42	830
		303	0,51	825
		313	0,58	820
		318	0,70	825
		323	0,92	825
m-ABS	6,5	293	0,43	1 500
		298	0,48	1 500
		303	0,52	1 500
		308	0,55	1 500
		313	0,63	1 500
		318	0,66	1 500
		323	0,68	1 500
o-ABS	0,5	293	0,925	1 300
		298	1,050	1 300
		303	1,105	1 300
		313	1,250	1 300
		318	1,375	1 300
		323	1,500	1 300
o-ABS	6,5	293	0,67	1 450
		298	0,72	1 450
		303	0,89	1 450
		308	0,95	1 450
		313	1,12	1 450
		318	1,3	1 450
		323	1,6	1 450

Reprezentarea grafică a lui ln *ip* în funcție de $\frac{1}{T}$ conduce la o linie dreaptă, conform ecuației lui Arrhenius:

$$i_p = A \exp(-E/RT)$$

sau:

$$\ln i_p = \ln A - E/RT$$

Valorile energiilor aparente de activare calculate din pante sînt date în tabelul 3.

Tabelul 3

Substanța	*o*-ABS		*m*-ABS	
*p*H	0,5	6,5	0,5	6,5
E, kcal/mol	3,3	6,6	6,8	2,3

Se observă că oxidarea în mediu acid a derivatului meta presupune energia cea mai mare de activare, și aceasta este atribuită împiedicării sterice produse de gruparea SO_3H voluminoasă aflată în poziția orto față de poziția de cuplare cap la coadă. Valoarea de 6,6 kcal/mol pentru produsul de oxidare a acidului ortanilic este pusă pe seama împiedicării sterice produse de grupele SO_3H.

În continuare, din curbele curent-potențial obținute pentru cei doi acizi aminobenzensulfonici, s-au calculat pantele Tafel pe porțiunile ascendente ale maximelor de curent, precum și ordinele de reacție. Valorile pantelor Tafel anodice cuprinse între 200 și 400 mV indică o adsorbție puternică a acizilor organici pe electrozii de platină, precum și adsorbția produselor de oxidare anodică. Această caracteristică (adsorbția puternică pe electrod) înscrie acizii aminobenzensulfonici în rîndul inhibitorilor de coroziune electrochimică. Într-adevăr, încercările efectuate pe diverse metale și aliaje au arătat că viteza de coroziune scade sensibil prin adăugarea unor cantități mici din aceste substanțe în medii acide și neutre.

În tabelul 4 sînt prezentate valorile ordinelor de reacție în funcție de natura substanței organice și de *p*H În mediu acid, ordinul de reacție este subunitar și apropiat de 0,5, pentru ambii compuși, ceea ce indică un mecanism radicalic. În mediu neutru, la *p*H = 6,5, ordinul de reacție se apropie de unitate, în mod analog cu datele obținute pentru anilină [7—8] la *p*H mai mare decît 9,3. Acest lucru indică un mecanism de oxidare diferit al celor doi compuși în mediu neutru, față de mediul acid.

Tabelul 4

VALORILE ORDINELOR DE REACȚIE OBȚINUTE PENTRU CEI DOI ACIZI LA DIFERITE POTENȚIALE, ÎN SOLUȚII DE *p*H 0,5 ȘI 6,5.

Substanța	*m*-ABS		*o*-ABS	
*p*H	0,5	6,5	0,5	6,5
	0,475	1,04	0,569	1,05
	0,43	1,11	0,629	1,02
	0,74	0,89	0,405	0,847
	0,368	0,74	0,525	0,784
	0,132	1	0,472	0,740
	0,429	0,956	0,52	0,89

Spectrele electronice ale soluțiilor apoase ale celor doi izomeri de poziție în mediu neutru ($pH = 6,5$) prezintă două benzi de natură diferită, provenind de la două tipuri de tranziții (fig. 3). O bandă intensă; care apare la 230 nm, este atribuită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ caracteristică inelului aromatic, iar banda de la 290—295 nm, de intensitate relativ mai mică, unei tranziții de tip $n \rightarrow \pi^*$, caracteristică grupei NH_2. Cei doi izomeri prezintă cele două benzi practic la aceeași lungime de undă, dar de intensități diferite. În mediu puternic acid ($pH = 0,5$), are loc protonarea derivaților aminici. Blocarea electronilor neparticipanți ai grupei NH_2 conduce la dispariția benzii $n \rightarrow \pi^*$, precum și la un puternic efect batocrom pentru banda $\pi \rightarrow \pi^*$. Totodată, are loc și deplasarea spre roșu a acestei benzi, spre lungimi de undă mai mari (fig. 4). Efectuînd spectrele electronice după oxidarea anodică a soluției, la potențial constant timp de cel puțin o jumătate de oră, s-au constatat următoarele: în spectrele electronice apar mai multe benzi, iar spectrul vizibil conține o bandă largă, care reprezintă înfășurătoarea mai multor produse (fig. 5 și 6). Analizînd probele acide (fig. 5)

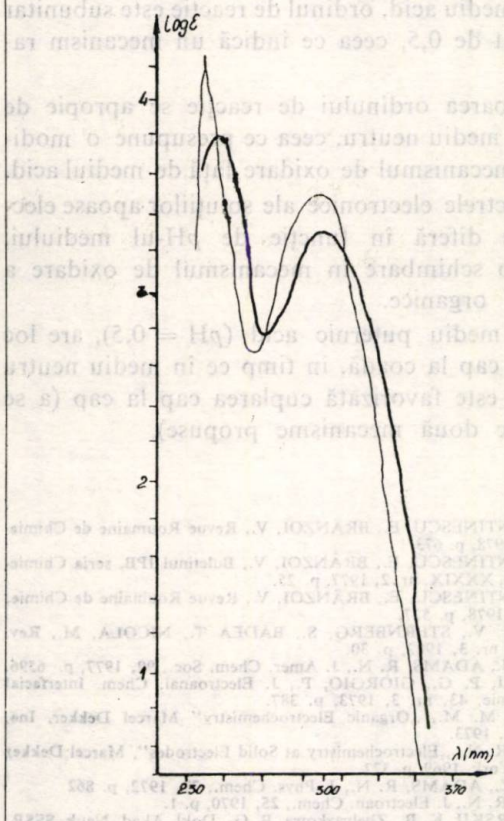


Fig. 3. Spectrele electronice ale acidului ortanilic și metanilic în soluție apoasă de $pH = 6,5$ înaintea electrooxidării:
— acidul ortanilic; — acidul metanilic.

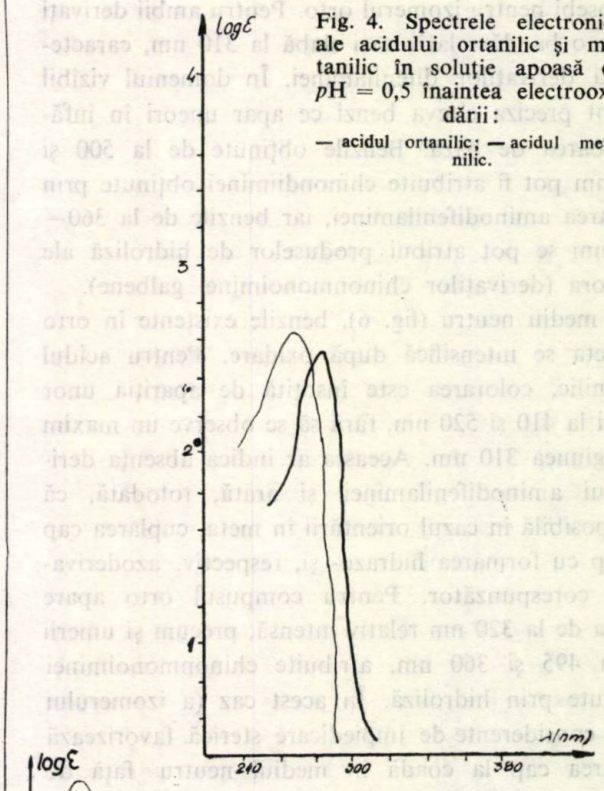


Fig. 4. Spectrele electronice ale acidului ortanilic și metanilic în soluție apoasă de $pH = 0,5$ înaintea electrooxidării:
— acidul ortanilic; — acidul metanilic.

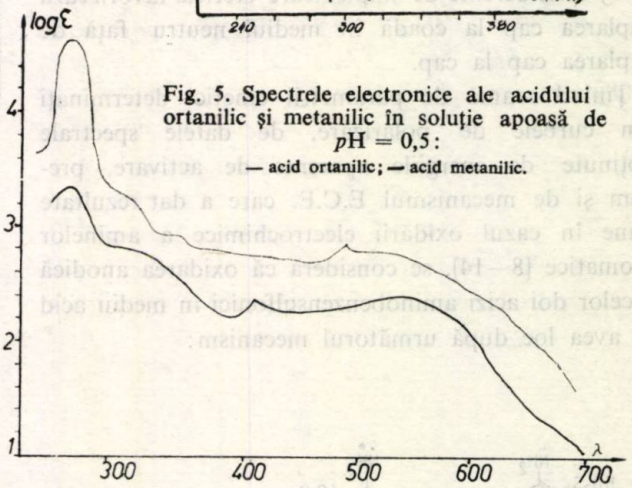


Fig. 5. Spectrele electronice ale acidului ortanilic și metanilic în soluție apoasă de $pH = 0,5$:
— acid ortanilic; — acid metanilic.

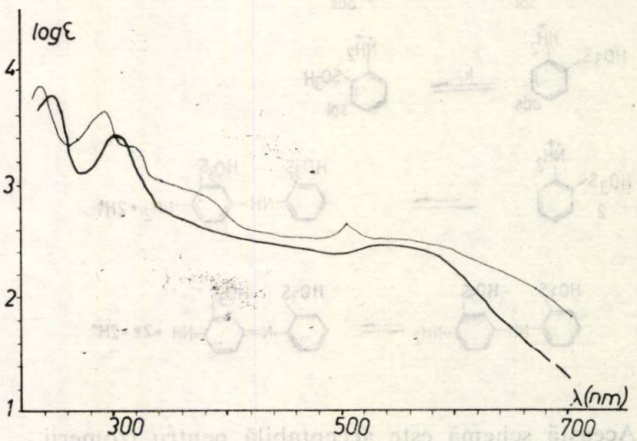
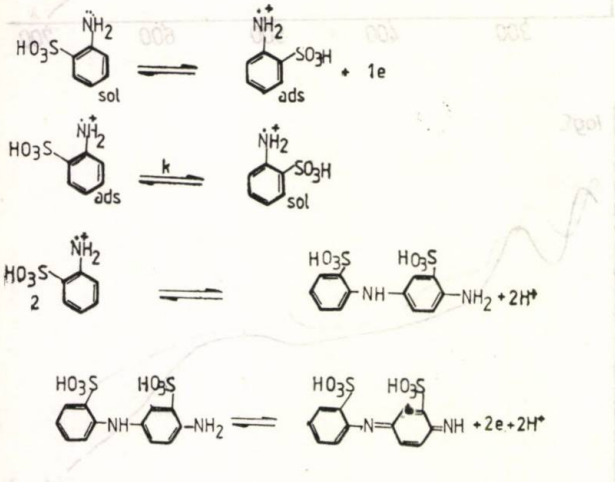


Fig. 6. Spectrele electronice ale acidului metanilic și ortanilic în soluție apoasă de $pH = 6,5$:
— acid ortanilic; — acid metanilic.

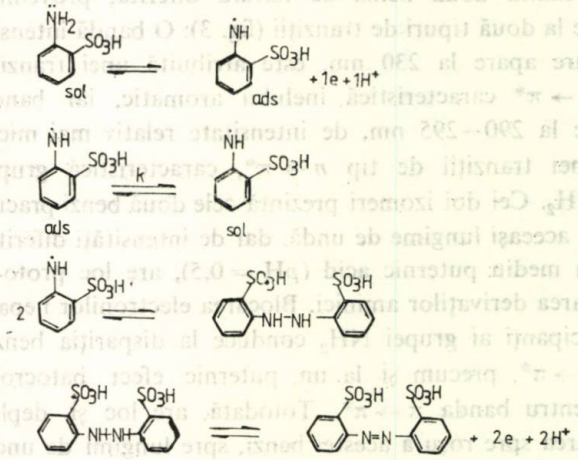
se constată o puternică intensificare a benzii aromatice îndeosebi pentru izomerul orto. Pentru ambii derivaţi apare o bandă relativ mai slabă la 310 nm, caracteristică derivaţilor difenilaminei. În domeniul vizibil se pot preciza cîteva benzi ce apar uneori în înfăşurătoarea de bază. Benzile obţinute de la 500 şi 520 nm pot fi atribuite chinondiiminei obţinute prin oxidarea aminodifenilaminei, iar benzile de la 360—410 nm se pot atribui produselor de hidroliză ale acestora (derivaţilor chinonmonoiminei galbene).

În mediu neutru (fig. 6), benzile existente în orto şi meta se intensifică după oxidare. Pentru acidul metanilic, colorarea este însoţită de apariţia unor umeri la 410 şi 520 nm, fără să se observe un maxim în regiunea 310 nm. Aceasta ar indica absenţa derivatului aminodifenilaminei şi arată, totodată, că este posibilă în cazul orientării în meta, cuplarea cap la cap cu formarea hidrazo- şi, respectiv, azoderivatului corespunzător. Pentru compusul orto apare banda de la 320 nm relativ intensă, precum şi umerii de la 495 şi 360 nm, atribuite chinonmonoiminei obţinute prin hidroliză. În acest caz (a izomerului orto) considerente de împiedicare sterică favorizează cuplarea cap la coadă în mediul neutru faţă de cuplarea cap la cap.

Ţinînd seamă de parametrii cinetici determinaţi din curbele de polarizare, de datele spectrale obţinute de energiile aparente de activare, precum şi de mecanismul E.C.E. care a dat rezultate bune în cazul oxidării electrochimice a aminelor aromatice [8—14], se consideră că oxidarea anodică a celor doi acizi aminobenzensulfonici în mediu acid ar avea loc după următorul mecanism:



Această schemă este acceptabilă pentru izomerii orto şi meta în mediu acid. În mediul neutru, şi anume după pH = 6, se produce o modificare în mecanismul oxidării anodice a celor doi acizi aminobenzensulfonici. Pentru acest caz a fost propus următorul mecanism:



Concluzii

— Curbele curent-potenţial ale acidului ortanilic şi metanilic prezintă două maxime de curent în soluţii de pH = 6,5 şi un singur maxim în soluţii de pH = 0,5.

— Alura curbelor nu se modifică la variaţia concentraţiei compusului organic, a temperaturii sau a vitezei de baleiere; variază numai valoarea densităţii maximelor de curent.

— În mediu acid, ordinul de reacţie este subunitar şi apropiat de 0,5, ceea ce indică un mecanism radicalic.

— Valoarea ordinului de reacţie se apropie de unitate în mediu neutru, ceea ce presupune o modificare în mecanismul de oxidare faţă de mediul acid.

— Spectrele electronice ale soluţiilor apoase electrooxidate diferă în funcţie de pH-ul mediului, indicînd o schimbare în mecanismul de oxidare a substanţei organice.

— În mediu puternic acid (pH = 0,5), are loc o cuplare cap la coadă, în timp ce în mediu neutru pH = 6,5 este favorizată cuplarea cap la cap (a se vedea cele două mecanisme propuse).

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, E., BRÂNZOI, V., Revue Roumaine de Chimie, 23, nr. 2 1978, p. 673.
2. CONSTANTINESCU, E., BRÂNZOI, V., Buletinul IPB, seria Chimie-Metalurgie, XXXIX, nr. 2, 1977, p. 25.
3. CONSTANTINESCU, E., BRÂNZOI, V., Revue Roumaine de Chimie, 23, nr. 4, 1978, p. 527.
4. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S., BADEA T., NICOLA, M., Rev. Chim., 33 nr. 3, 1982, p. 30.
5. BACON, J., ADAMS, R. N., J. Amer, Chem. Soc., 90, 1977, p. 6596.
6. DEZIDERI, P. G., GIORGIO, P., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochimie, 43, nr. 3, 1973, p. 387.
7. MAIZER, M. M., „Organic Electrochemistry" Marcel Dekker, Ine, New York, 1973.
8. ADAMS, R. N., „Electrochemistry at Solid Electrodes", Marcel Dekker Ine, New York, 1969, p. 327.
9. GALUS, Z., ADAMS, R. N., J. Phys. Chem., 77, 1972, p. 862
10. ADAMS, R. N., J. Electroan. Chem., 25, 1970, p. 1.
11. YATSIMIRSKII, K. B., Zbelyazkowa, B. G., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 209, nr. 4, 1973, p. 903.
12. GUIDELLI, R., J. Phys. Chem., 76, 1972, p. 976.
13. KALIA, L. R., Electrochim. Acta, 21, nr. 11, 1976, p. 1085.
14. SHARMA, K. R., KALIA, L. R., Electrochim. Acta, 18, nr. 5, 1975.

Intrat în redacţie: 12. VII. 1982

MINODORA LECA
AURELIU LECA

Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor

IV. Efectul masei moleculare asupra eficienței și degradarea mecanică

C.Z.: 678.745.842:532.13

S-a studiat dependența reducerii timpului de curgere de concentrație pentru 13 poliacrilamide nehidrolizate și hidrolizate și s-au determinat concentrațiile intrinseci și reducerile maxime ale timpilor de curgere. Pentru poliacrilamidele nehidrolizate s-a stabilit o relație liniară între valorile reciproce ale concentrațiilor intrinseci și $\overline{M}_v$, respectiv $[\eta]$. Degradarea mecanică s-a studiat atît în curgerea turbulentă, cît și în rotorul unei pompe centrifuge.

The dependence of reducing the flow-time on the concentration was studied on 13 nonhydrolysed and hydrolysed polyacrylamides and the intrinsic concentrations and the maximum flow-time reducing were determined. In the case of nonhydrolysed polyacrylamides a linear relation was established between the reciprocal values of the intrinsic concentrations and M_v and $[\eta]$, respectively. The mechanical degradation was investigated both in turbulent flow and in the propeller of a centrifugal pump.

Была изучена зависимость времени течения от концентрации для 13 негидролизованных и гидролизованных полиакриламидов и определялись характеристические концентрации и максимальное сокращение времени течения. Для негидролизованных полиакриламидов была установлена линейная зависимость между обратной величиной характеристической концентрации и $M_в$, соответственно $[\eta]$. Была изучена механическая деградация как в турбулентном течении, так и в роторе центробежного насоса.

Eficiența polimerilor, în ceea ce privește reducerea frecării la curgerea turbulentă a lichidelor, în care sînt dizolvați, depinde de masele moleculare [1—4] și distribuția acestora [5].

În cazul soluțiilor foarte diluate, pentru un polimer și un număr Reynolds date, Virk [6] a găsit că reducerea frecării depinde de concentrația polimerului, după o relație care, modificată de Little [2], are forma:

$$\frac{RF}{RF_m} = \frac{c}{[c] + c}, \qquad (1)$$

unde:

c este concentrația, în p.p.m.;
RF — reducerea procentuală a frecării;
RF_m — limita superioară a frecării, care se poate obține, cu o probă dată, la concentrații relativ mari;
$[c] = \dfrac{RF_m}{\lim\limits_{c \to 0} \dfrac{RF}{c}}$ — concentrația „intrinsecă" a lui Virk.

Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.
Dr. ing. AURELIU LECA, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Energetică.

Limita menționată dă reducerea intrinsecă a frecării $[RF]$. RF_m și $[RF]$ fiind constante caracteristice unei probe de polimer date, și $[c]$ va fi, de asemenea, o constantă.

Pentru polietilenoxid, $1/[c]$ depinde liniar de masa moleculară medie a probelor [2]. Valoarea $\overline{M}^0$ a masei moleculare obținută pentru $1/[c] = 0$ a sugerat existența unei mase moleculare limită, sub care reducerea frecării nu mai are loc, în condițiile de curgere utilizate. Masa moleculară limită odată determinată, se poate scrie o ecuație empirică ce dă dependența reducerii frecării de concentrația și masa moleculară a polimerului:

$$RF = \frac{c}{\dfrac{A}{\overline{M} - \overline{M}^0} + c} R_{Fm} \qquad (2)$$

unde:

A este valoarea reciprocă a pantei dreptei $1/[c] = f(\overline{M})$.

Raportul $RF_m/[c]$ reprezintă reducerea frecării pe unitatea de concentrație la diluție infinită [7]:

$$\lim_{c \to 0} \frac{RF}{c} = \lim_{c \to 0} \frac{RF_m}{[c] + c} = \frac{RF_m}{[c]} \qquad (3)$$

şi este o măsură a eficienţei polimerului. Această eficienţă depinde liniar de masa moleculară pentru polietilenoxid [4].

Corelarea concentraţiei intrinseci cu masa moleculară necesită cunoaşterea parametrilor ecuaţiei Mark-Houwink, care pentru mulţi polimeri nu sînt cunoscuţi cu certitudine. În plus, sînt constanţi numai pe un interval relativ îngust de mase moleculare. De aceea, K i m şi L i t t l e [8] au stabilit o relaţie între concentraţia intrinsecă şi viscozitatea intrinsecă:

$$[c]([\eta] - [\eta']) = D \qquad (4)$$

unde $[\eta']$ este viscozitatea intrinsecă minimă necesară pentru a observa reducerea frecării pentru polimerul dat. Ecuaţia (4) a fost verificată de patru polimeri diferiţi: polietilenoxid, poliacrilamidă nehidrolizată, poli(acid acrilic) şi un polimer cu structură necunoscută [4].

Pentru a descrie efectul distribuţiei maselor moleculare asupra reducerii pierderilor de presiune, sînt cunoscute două ipoteze.

Prima ipoteză, bazată pe experienţele de degradare a macromoleculelor în curgerea turbulentă, sugerează că eficienţa reducerii pierderilor de presiune depinde puternic de concentraţia moleculelor cu masa moleculară cea mai mare. Cele mai susceptibile la degradare sînt moleculele lungi [9, 10]. Cînd un polimer este degradat prin curgere turbulentă eficienţa scade brusc, pe cînd viscozitatea intrinsecă scade mai lent. Deci moleculele cu masele moleculare cele mai mari din probă au un rol chiar mai important în determinarea reducerii frecării decît în determinarea viscozităţii intrinseci.

Cea de-a doua ipoteză consideră că eficienţa poate fi corelată cu masa moleculară medie a probei de polimer, aşa cum s-a văzut în prima parte a introducerii.

Pentru polistiren, la mase moleculare cuprinse între $\overline{M}°$ şi $8\,\overline{M}°$, mai plauzibilă este prima ipoteză [5], pe cînd pentru polietilenoxid mai plauzibilă este cea de a doua [2—4].

Dependenţa eficienţei atît de masele moleculare cele mai mari cît şi de masa moleculară medie prevede o reducere a eficienţei datorată degradării polimerului în timpul curgerii turbulente.

Lucrarea prezintă rezultatele obţinute privind dependenţa reducerii frecării de concentraţia şi masa moleculară medie viscozimetrică a poliacrilamidelor (PAA) adăugate în apă şi datele de degradare mecanică pentru unele din PAA, în funcţie de numărul de treceri prin conductă sau prin pompa centrifugă.

Partea experimentală

Determinarea viscozităţilor cinematice şi a celor intrinseci s-a făcut în soluţie de azotat de sodiu 1 N, ca în lucrarea [11]. Masa moleculară medie viscozimetrică $\overline{M}_v$ s-a calculat cu relaţia [12]:

$$[\eta] = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\, \overline{M}^{0{,}67}, \qquad (5)$$

valabilă pentru intervalul de mase moleculare $7 \cdot 10^5 < \overline{M}_g < 1{,}2 \cdot 10^7$, unde $\overline{M}_g$ este masa moleculară medie gravimetrică. Relaţia [13]:

$$[\eta] = 3{,}73 \cdot 10^{-4}\, \overline{M}^{0{,}66} \qquad (6)$$

utilizată anterior [11] fiind valabilă numai în intervalul $7 \cdot 10^4 < \overline{M}_g < 2 \cdot 10^6$, mai mic decît cel al poliacrilamidelor utilizate. Atît parametrii ecuaţiei (5), cît şi (6), au fost calculaţi pentru PAA nehidrolizate. Pentru cele mai multe dintre PAA hidrolizate utilizate, nu s-a cunoscut $\overline{M}_v$ a PAA nehidrolizate de la care au provenit. În plus, o parte din PAA a fost obţinută prin copolimerizarea acrilamidei cu acid acrilic. Din cauza repulsiilor electrostatice ale sarcinilor negative ale grupelor funcţionale ($-COO^-$), ghemurile macromoleculare ale PAA hidrolizate vor fi mai voluminoase decît ale celor nehidrolizate de la care au provenit şi, de aceea, rezultatele obţinute pentru $\overline{M}_v$ sînt mai mari cu 20—40%, depinzînd de gradul de hidroliză. În lipsa altei metode mai exacte de caracterizare, s-au folosit $\overline{M}_v$ astfel determinate, pentru a avea o orientare asupra ordinului de mărime al acestora.

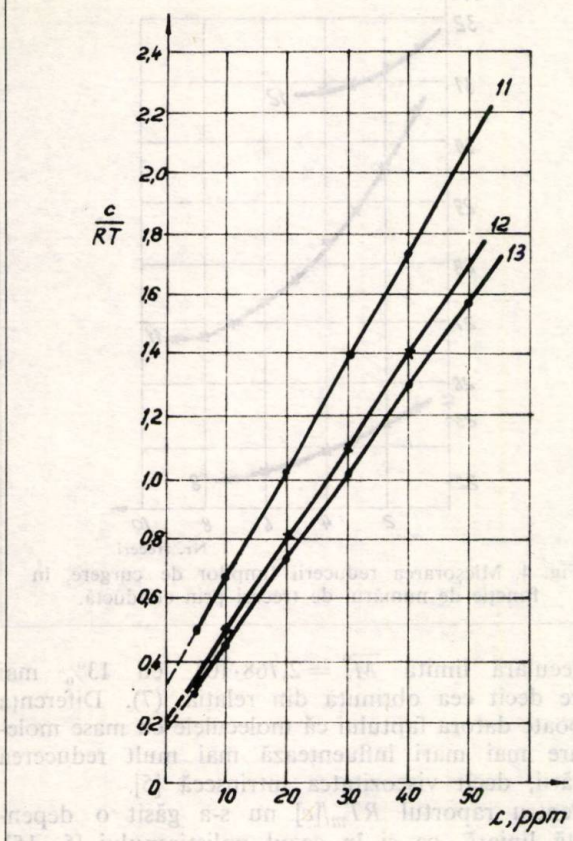
Gradele de hidroliză s-au determinat prin metoda *p*H-metrică, ca în lucrarea [11] şi s-au exprimat în procente unităţi structurale de acid acrilic.

Dependenţa eficienţei de concentraţie şi masa moleculară s-a urmărit utilizînd o instalaţie simplă, de

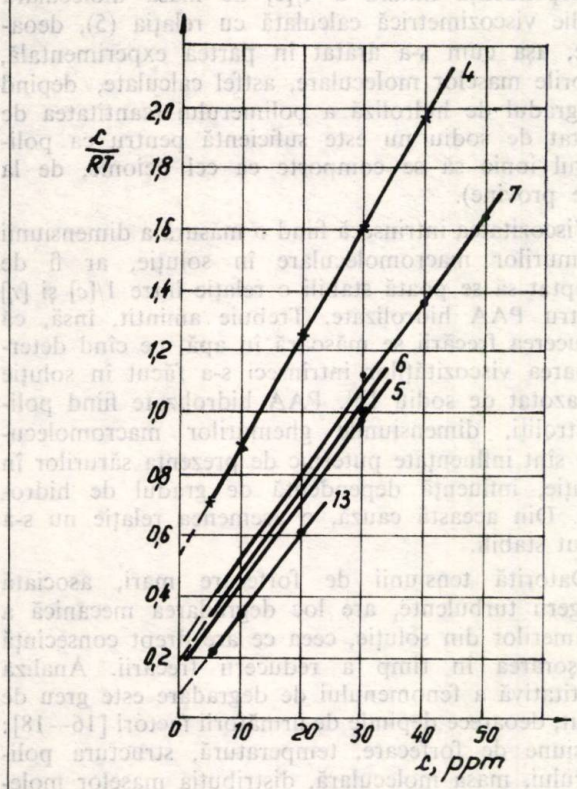
Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLIACRILAMIDELOR TESTATE PENTRU REDUCEREA FRECĂRII ÎN CURGEREA TURBULENTĂ

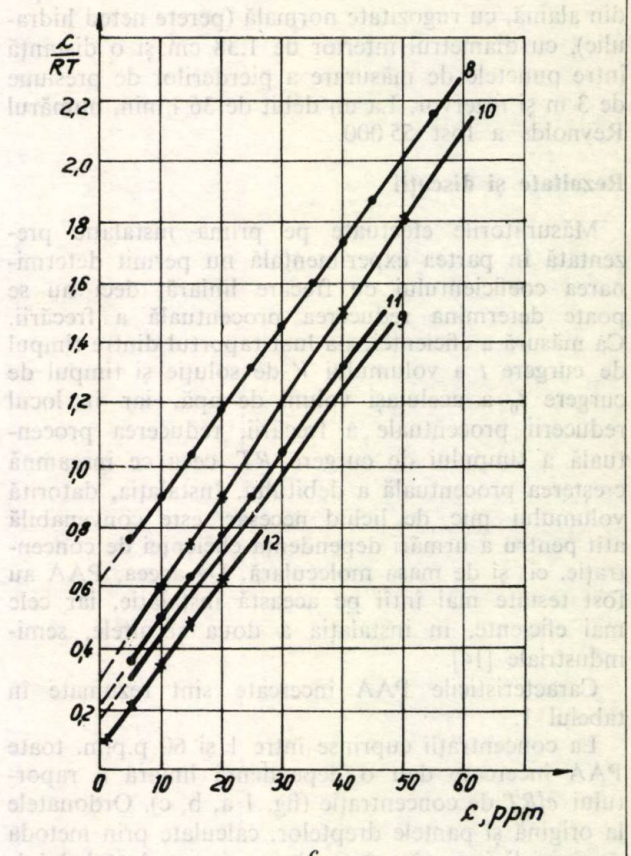
PAA	$[\eta]$, dl/g	$\overline{M}_v \cdot 10^{-6}$	GH, %	Intercept	Pantă	RT_m	$[c]$	$1/[c]$
1	8,4	4,589	0	0,307	0,036	28,0	8,61	0,116
2	8,8	4,979	0	0,187	0,030	33,7	6,98	0,143
3	9,6	5,800	0	0,173	0,028	35,0	5,42	0,184
4	7,9	4,120	24,8	0,533	0,036	27,8	14,81	0,067
5	8,4	4,589	33,1	0,173	0,027	36,6	6,31	0,158
6	8,8	4,997	45,7	0,199	0,027	35,9	7,16	0,140
7	9,0	5,179	44,2	0,254	0,028	35,9	9,14	0,109
8	10,0	6,231	47,6	0,620	0,028	35,7	22,10	0,045
9	10,3	6,562	28,6	0,167	0,027	37,0	6,19	0,161
10	11,5	7,962	25,9	0,281	0,030	32,9	9,25	0,108
11	11,6	8,084	29,0	0,220	0,027	35,6	8,05	0,124
12	12,2	8,832	25,9	0,076	0,027	37,0	2,81	0,356
13	12,8	9,608	33,6	0,086	0,026	37,9	3,28	0,305



a.



b.



c.

Fig. 1. Dependența raportului c/RT de concentrație, pentru PAA 1–13.

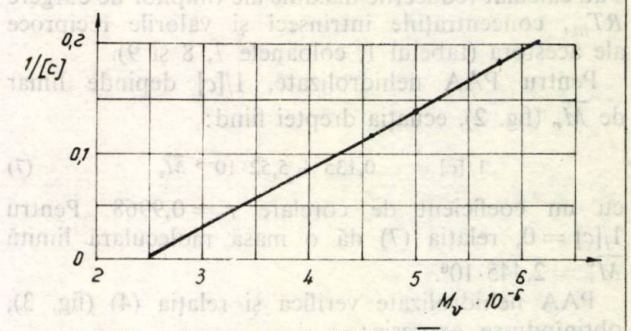


Fig. 2. Variația raportului $1/[c]$ cu $\overline{M}_v$, pentru PAA nehidrolizate (1–3).

laborator, constituită dintr-un rezervor metalic cu capacitatea de 8 l, cilindric, prevăzut cu un preaplin pentru măsurarea nivelului lichidului și un știuț la partea inferioară pentru curgerea lichidului și fixarea conductei. Curgerea s-a realizat prin cădere liberă printr-o conductă de material plastic cu diametrul interior de 0,65 cm și lungimea de 1,87 m, volumul de lichid necesar pentru o determinare fiind de 6,5 l. Diferența de nivel și diametrul conductei au dat un număr Reynolds Re = 12 400.

Degradarea mecanică s-a urmărit pe această instalație, precum și pe o instalație mai mare, avînd un rezervor cu capacitatea de 60 l, în circuit închis, prevăzută cu pompă centrifugă. Circuitul a fost alcătuit din pompa centrifugă, cu debitul nominal de 20 l/min, înălțimea de refulare 32 m H_2O și turația

de 6000 rot/min, un traseu de conducte trase drepte din alamă, cu rugozitate normală (perete neted hidraulic), cu diametrul interior de 1,38 cm şi o distanţă între punctele de măsurare a pierderilor de presiune de 3 m şi rezervor. La un debit de 36 l/min, numărul Reynolds a fost 55 000.

Rezultate şi discuţii

Măsurătorile efectuate pe prima instalaţie prezentată în partea experimentală nu permit determinarea coeficientului de frecare liniară, deci nu se poate determina reducerea procentuală a frecării. Ca măsură a eficienţei, s-a luat raportul dintre timpul de curgere t a volumului V de soluţie şi timpul de curgere t_0 a aceluiaşi volum de apă, iar în locul reducerii procentuale a frecării, reducerea procentuală a timpului de curgere RT, ceea ce înseamnă creşterea procentuală a debitului. Instalaţia, datorită volumului mic de lichid necesar, este convenabilă atît pentru a urmări dependenţa eficienţei de concentraţie, cît şi de masa moleculară. De aceea, PAA au fost testate mai întîi pe această instalaţie, iar cele mai eficiente, în instalaţia a doua şi altele, semiindustriale [14].

Caracteristicile PAA încercate sînt rezumate în tabelul 1.

La concentraţii cuprinse între 1 şi 60 p.p.m. toate PAA încercate dau o dependenţă liniară a raportului c/RT de concentraţie (fig. 1 a, b, c). Ordonatele la origină şi pantele dreptelor, calculate prin metoda regresiei liniare, sînt date, de asemenea, în tabelul 1. Coeficienţii de corelare au valori cuprinse între 0,99936 şi 0,99993. Din pante şi ordonate la origine, s-au calculat reducerile maxime ale timpilor de curgere RT_m, concentraţiile intrinseci şi valorile reciproce ale acestora (tabelul 1, coloanele 7, 8 şi 9).

Pentru PAA nehidrolizate, $1/[c]$ depinde liniar de $\overline{M}_v$ (fig. 2), ecuaţia dreptei fiind:

$$1/[c] = -0{,}135 + 5{,}52 \cdot 10^{-8}\, \overline{M}_v \qquad (7)$$

cu un coeficient de corelare $r = 0{,}9968$. Pentru $1/[c] = 0$, relaţia (7) dă o masă moleculară limită $\overline{M}_v^0 = 2{,}445 \cdot 10^6$.

PAA nehidrolizate verifică şi relaţia (4) (fig. 3), obţinîndu-se expresia:

$$1/[c] = -0{,}352 + 0{,}0559[\eta]. \qquad (8)$$

Coeficientul de corelare are valoarea 0,9975, iar la $1/[c] = 0$, $[\eta] = 6{,}5$ dl/g, care conduce la o masă

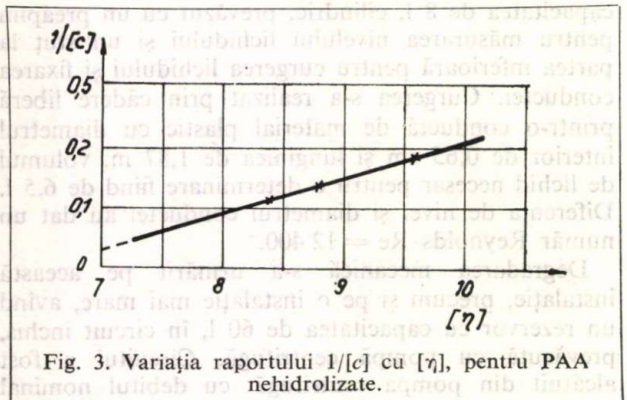


Fig. 3. Variaţia raportului $1/[c]$ cu $[\eta]$, pentru PAA nehidrolizate.

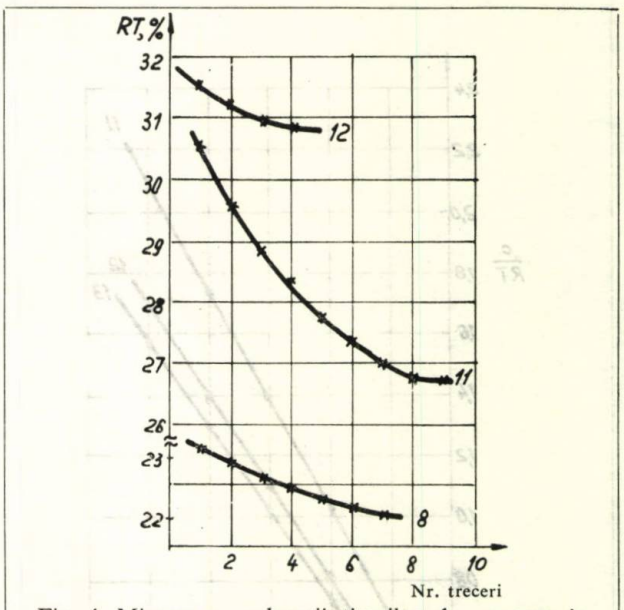


Fig. 4. Micşorarea reducerii timpilor de curgere, în funcţie de numărul de treceri prin conductă.

moleculară limită $\overline{M}_v^0 = 2{,}768 \cdot 10^6$, cu 13% mai mare decît cea obţinută din relaţia (7). Diferenţa se poate datora faptului că moleculele cu mase moleculare mai mari influenţează mai mult reducerea frecării, decît viscozitatea intrinsecă [5].

Pentru raportul $RT_m/[c]$ nu s-a găsit o dependenţă liniară, ca şi în cazul polistirenului [5, 15], ceea ce indică dependenţa eficienţei PAA de distribuţia maselor moleculare.

În cazul PAA hidrolizate, nu este de aşteptat o dependenţă liniară a $1/[c]$ de masa moleculară medie viscozimetrică calculată cu relaţia (5), deoarece, aşa cum s-a arătat în partea experimentală, valorile maselor moleculare, astfel calculate, depind de gradul de hidroliză a polimerului (cantitatea de azotat de sodiu nu este suficientă pentru ca polimerul ionic să se comporte ca cel neionic, de la care provine).

Viscozitatea intrinsecă fiind o măsură a dimensiunii ghemurilor macromoleculare în soluţie, ar fi de aşteptat să se poată stabili o relaţie între $1/[c]$ şi $[\eta]$ pentru PAA hidrolizate. Trebuie amintit, însă, că reducerea frecării se măsoară în apă, pe cînd determinarea viscozităţilor intrinseci s-a făcut în soluţie de azotat de sodiu 1N. PAA hidrolizate fiind polielectroliţi, dimensiunile ghemurilor macromoleculare sînt influenţate puternic de prezenţa sărurilor în soluţie, influenţă dependentă de gradul de hidroliză. Din această cauză, o asemenea relaţie nu s-a putut stabili.

Datorită tensiunii de forfecare mari, asociată curgerii turbulente, are loc degradarea mecanică a polimerilor din soluţie, ceea ce are drept consecinţă micşorarea în timp a reducerii frecării. Analiza cantitativă a fenomenului de degradare este greu de făcut, deoarece depinde de următorii factori [16—18]: tensiune de forfecare, temperatură, structura polimerului, masa moleculară, distribuţia maselor moleculare şi mărimea interacţiunilor polimer — solvent. Micşorarea reducerii frecării pentru un anumit poli-

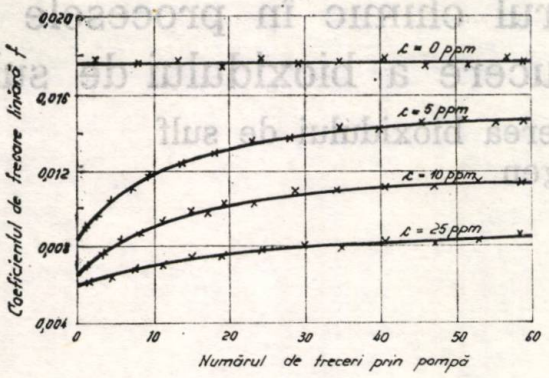


Fig. 5. Dependenţa coeficientului de frecare liniară de numărul de treceri prin pompă.

mer, la un număr Reynolds şi o temperatură dată, se evaluează trecînd soluţia prin conductă de mai multe ori şi reprezentînd reducerea frecării, sau a coeficientului de frecare, în funcţie de numărul de treceri.

Utilizînd prima instalaţie, s-au făcut determinări de reducere a timpilor de curgere, în funcţie de numărul de treceri la 20°C pentru PAA 8, 11 şi 12, la concentraţia de 40 p.p.m., pentru primele două, şi 30 p.p.m., pentru ultima, concentraţii pentru care reducerea timpului de curgere este maximă. Rezultatele, reprezentate în figura 4, arată că pentru PAA 8 şi 12, reducerea timpului de curgere scade cu aproximativ un procent, pe cînd pentru PAA 11, cu aproximativ 4 procente (cu 19% din valoarea pentru prima trecere), sugerînd o pondere mai ridicată a maselor moleculare mai mari, în ultimul caz.

Degradarea PAA 11 a fost studiată şi pe cea de a doua instalaţie. În acest caz, peste degradarea datorată curgerii turbulente se suprapune degradarea în rotorul centrifugii, datorită şocului mecanic exercitat de palele acesteia, ultima avînd contribuţia principală.

În momentul introducerii în circuit a polimerului, debitul pompei creşte cu 20—25%, după care scade progresiv în timp pînă la o valoare asimptotică cu 5—15% mai mare decît debitul de apă neaditivată, depinzînd de concentraţia polimerului, valoare corespunzătoare unei eficienţe dată de $\sim 40\%$ din concentraţia aditivului iniţial.

Reducerile iniţiale ale frecării sînt cuprinse între 30%, pentru concentraţia de 5 p.p.m., şi 60—65%, pentru o concentraţie de 25—30 p.p.m. Peste aceste concentraţii nu se mai realizează o scădere a coeficientului de frecare, fenomenul avînd caracter de saturaţie.

În figura 5, se dă dependenţa coeficientului de frecare liniară f pentru apă şi soluţii de PAA cu concentraţiile de 5, 10 şi 25 p.p.m., în funcţie de numărul de treceri prin pompă. La aproximativ 50 de treceri, se produce o stabilizare a regimului de curgere, coeficientul de frecare depinzînd numai de concentraţie. Exprimate procentual, reducerile frecării la care degradarea mecanică încetează sînt de 10%, pentru concentraţia de 5 p.p.m., 34%, pentru 10 p.p.m., şi 40—45%, pentru 25—30 p.p.m.

Concluzii

Pentru toate PAA nehidrolizate şi hidrolizate încercate, c/RT variază liniar cu concentraţia, în intervalul 1—60 p.p.m.

PAA nehidrolizate prezintă o dependenţă liniară a $1/[c]$ de $\overline{M}_v$ şi de $[\eta]$.

Degradarea mecanică datorată curgerii turbulente, la un număr Reynolds 12 400, printr-o conductă de material plastic cu diametrul de 0,65 cm, încetează după 8 treceri, pentru PAA 8, după 9 treceri, pentru PAA 11 şi după 4 treceri, pentru PAA 12, la concentraţiile de 40, 40, şi respectiv, 30 p.p.m.

Degradarea în instalaţia prevăzută cu pompă centrifugă încetează după ~ 50 treceri, reducerea frecării rămînînd 10%, pentru concentraţia 5 p.p.m., 34%, pentru concentraţia 10 p.p.m. şi 40%, pentru 25 p.p.m. Cea mai puternică degradare se observă pentru soluţiile cele mai diluate.

Bibliografie

1. PATERSON, R. W. şi ABERNATHY, F. H., J. Fluid Mech., **43**, 1970, p. 689.
2. LITTLE, R. C., J. Colloid Interface Sci., **37**, nr. 4, 1971, p. 811.
3. HUNSTON, D. L., Nature Phys. Sci., **251**, 1974, p. 697.
4. TING, R. Y., J. Appl. Polymer Sci., **20**, 1976, p. 3017.
5. HUNSTON, D. L., J. Polymer Sci.; Polymer Chem. Ed., **14**, 1976, p. 713.
6. VIRK, P. S., MERILL, E. W., MICKLEY, H. S., SMITH, K. A. şi MOLO-CHRISTENSEN, E. L., J. Fluid Mech., **30**, 1967, p. 305.
7. TING, R. Y. şi LITTLE, R. C., J. Appl. Polymer Sci., **17**, 1973, p. 3345.
8. KIM, O. K. şi LITTLE, R. C., J. Colloid Interface Sci., **47**, nr. 2, 1974, p. 530.
9. PORTER, R. S., CANTOW, M. J. R. şi JOHNSON, J. F., Polymer, **18**, 1967, p. 87.
10. WADE, J. H. T. şi KUMAR, P., J. Hydronautics, **6**, 1972, p. 40.
11. LECA, M. şi LECA, A., Rev. de Chimie, **33**, nr. 1, 1982, p. 31.
12. AKIHISA, F., Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **XX**, 1979, p. 5.
13. * * * Polycrylamide in „New Products Bulletin", American Cianamid Comp., New York, 1955.
14. LECA, A. şi LECA, M., Rev. Chim. **34**, nr. **7**, 1983, p. 630.
15. GRAMAIN, PH. şi BORREIL, J., Rheol. Acta, **17**, 1978, p. 303.
16. MINOURA, Y., KASUYA, T., KAWAMURA, S. şi NAKANO, A., Nature Phys. Sci., **250**, 1974, p. 408.
17. NAKANO, A. şi MINOURA, Y., J. Appl. Polymer Sci., **16**, 1972, p. 627.
18. ZAKIN, J. L., şi HUNSTON, D. L., J. Appl. Polymer Sci., **22**, 1978, p. 1763.

Intrat în redacţie: 22.I.1983

brevete

INHIBITOR PENTRU POLIMERUL BUTADIEN-STIRENIC

Brevet R.S.R. nr. 79984

Invenţia se referă la un inhibitor pentru polimerul butadien-stirenic.

Inhibitorul conform invenţiei este constituit dintr-un amestec de 10—15 părţi clorhidrat de hidroxilamină şi 150—200 părţi alcool etilic.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:
— foloseşte substanţe uşor accesibile;
— se obţine un timp îndelungat de inhibare.

Dosar nr. 100445 — Int. Cl³: CO8K5/13; CO8K5/17

Data înregistrării: 12.03.1980 — Titular: Combinatul Petrochimic-Borzeşti, Municipiul Gh. Gheorghiu-Dej

Data publicării: 30.09.1982

EUGEN SĂLCIANU
DAN GEANĂ
EUGEN PINCOVSCHI

Echilibrul chimic în procesele de reducere a bioxidului de sulf

I. Reducerea bioxidului de sulf cu hidrogen

C.Z.: 546.224–31:66.094.1

Sînt discutate rezultatele calculelor privind compoziția la echilibru pentru sulful în stare de vapori și pentru sistemul de reacție bioxid de sulf—hidrogen. Calculele efectuate, au utilizat metoda numerică RAND modificată pentru sisteme multicomponente eterogene, cu faze condensate pure. Sistemul de reducere bioxid de sulf—hidrogen considerat, conține inițial 1% (vol) SO_2, hidrogen în cantități corespunzătoare diferitelor rapoarte molare $H_2/SO_2 = 1{,}5{:}1 \div 4{:}1$, 0—5% (vol) $H_2O_{vap.}$ și azot, ca agent de diluare. Calculele arată că se pot atinge grade mari de transformare a SO_2 în sulf elementar, lucrînd la un raport molar $H_2/SO_2 = 2{:}1$, la temperaturi de 150—350°C (max.), la presiune atmosferică și cu gaze uscate.

Equilibrium compositions in gaseous sulphur and sulphur-hydrogen systems are discussed. The RAND method, modified for heterogeneous multicomponents systems with pure condensed phases, has been used for computations. The analysed system contains sulphur dioxide 1% (vol), the amount of hydrogen satisfying molar ratios of hydrogen/sulphur dioxide 1·5:1 — 4:1, water 0—5% (vol) and nitrogen as diluant. The computed data, show that high yields in SO_2 transformation into elemental sulphur can be achieved in anhydrous systems with hydrogen/sulphur dioxide ratio 2/1, at 150—350°C (max.) and atmospheric pressure.

В работе обсуждаются результаты расчета равновесного состава парообразной серы и реакционной системы двуокиси серы-водород. При этом использовался численный метод RAND, модифицированный для гетерогенных многокомпонентных систем с чистыми конденсированными фазами. Учитываемая восстановительная система двуокиси серы-водород содержит в начале 1% (об.) SO_2, водород в количестве, соответствующем различным молярным соотношениям $H_1/SO_2 = 1{,}5:1:4:1{,}0$—5% (об.) H_2O пар и азот как разбавитель. Расчеты показывают, что можно достичь высокой степени превращения SO_2 в элементарную серу если работать при молярном соотношении $H_2/SO_2 = 2$ 1, температуре 150—350°C, атмосферном давлении, в сухих газах.

Reducerea bioxidului de sulf la sulf elementar cu reducători în fază gazoasă (hidrogen, oxid de carbon, gaze naturale, hidrogen sulfurat) reprezintă o cale posibilă de desulfurare a gazelor industriale. Studiile și procedeele aplicate inițial, privind sistemele bioxid de sulf — gaz reducător, se refereau la gaze cu conținut relativ ridicat de bioxid de sulf [1—4]. O importanță deosebită prezintă, însă, gazele reziduale, a căror desulfurare este considerabil îngreuiată datorită concentrațiilor mici de bioxid de sulf și impurităților gazelor.

Pentru aprecierea posibilităților și limitelor diverselor procedee de desulfurare bazate pe reducerea bioxidului de sulf din gazele reziduale este necesară cunoașterea modului în care diferiții factori care intervin în proces influențează compoziția la echilibru a sistemului de reactanți.

În acest scop, au fost efectuate calcule termodinamice privind sistemele mai importante bioxid de sulf — gaz reducător ($SO_2—H_2$, $SO_2—CO$, $SO_2—CH_4$), atît în absența, cît și în prezența diverșilor componenți gazoși (H_2O, CO_2, O_2) în amestecul reactant. Rezultatele obținute, referitoare la echilibrul termodinamic în sistemul de reacție bioxid de sulf-hidrogen, sînt prezentate în această lucrare.

Sulful în stare de vapori

Pentru caracterizarea echilibrului termodinamic în sisteme de reacție multicomponente ce implică sulful în stare de vapori, s-a considerat necesară calcularea distribuției diferitelor forme moleculare de sulf în vaporii de sulf.

Ing. EUGEN SĂLCIANU, dr. ing. DAN GEANĂ și prof dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Evaluarea proprietăților termodinamice ale sulfului în stare de vapori este îngreuiată de faptul că în această stare sulful conține mai multe specii poliatomice care există într-un echilibru complex, determinat de temperatură și de presiune.

Este larg cunoscut că sulful în stare de vapori conține molecule de S_i în care $2 \leqslant i \leqslant 10$ [5—9]. Există referiri privind existența moleculelor de sulf cu pînă la 12 atomi ($i \leqslant 12$) [10]. Proprietățile termochimice pentru speciile $S_1 - S_8$ sînt prezentate în literatură [11—14], dar cu unele deosebiri valorice, în special pentru formele S_3, S_4, S_5 și S_7. În calculele privind echilibrul chimic în diferite sisteme reactante, efectuate în cele ce urmează, au fost utilizate datele termochimice [13], considerînd o singură bază de referință, conform căreia entalpiile de formare a elementelor chimice în starea lor stabilă, la 25°C și 1 atm, sînt egale cu zero.

Calculul compoziției la echilibru a sulfului în stare de vapori, la temperaturi în domeniul 450—1100°C și presiunea de 1 atm a fost efectuat prin utilizarea metodei numerice RAND [15, 16], transpusă într-un program de calcul în limbaj FORTRAN.

Distribuția diferitelor specii moleculare ale sulfului în stare de vapori, precum și numărul mediu de atomi de sulf în molecula de sulf în stare de vapori, la diverse temperaturi, sînt prezentate în tabelul 1 și figura 1, pentru $P = 1$ atm. Se observă că, în apropierea temperaturii de fierbere a sulfului (444,6°C) în fază de vapori, speciile predominante sînt S_6, S_8, S_7 și S_5. Cu creșterea temperaturii scade ponderea speciilor mai grele în favoarea formei biatomice, preponderentă peste 550°C.

Pentru rezultatele obținute, deosebirile față de alte lucrări [17, 18] provin din diferențele între valorile funcțiilor termodinamice și speciile moleculare luate în considerație.

Reducerea bioxidului de sulf cu hidrogen

Reducerea directă a bioxidului de sulf la sulf elementar, cu hidrogen, a fost cunoscută și aplicată încă din deceniul al IV-lea al acestui secol; ulterior, procedeul și-a pierdut din importanță datorită prețului de cost ridicat al hidrogenului, alte amestecuri

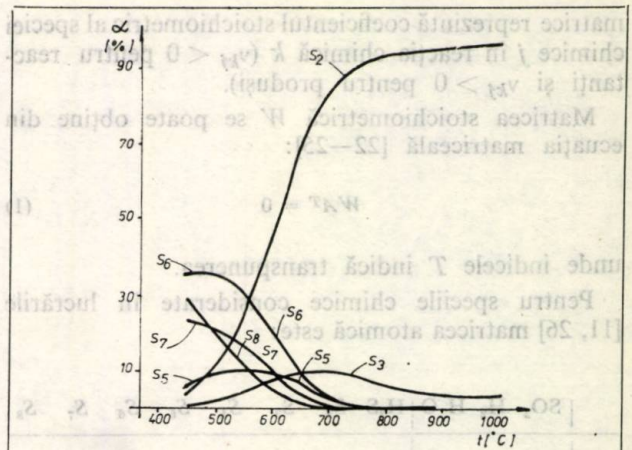


Fig. 1. Distribuția, α, a diferitelor specii moleculare de sulf în stare de vapori, la echilibru, în funcție de temperatură.

reducătoare dovedindu-se mai avantajoase [4, 20, 21, 26].

Stoichiometria sistemului. Prin aplicarea algebrei liniare [22, 23], stoichiometria sistemelor complexe de reacții chimice poate fi tratată riguros, atît în legătură cu problema echilibrului chimic [23, 24], cît și în cinetica chimică [23].

Unui sistem chimic în care se consideră prezente N specii chimice (apriori date), i se poate atașa o matrice atomică A, de exemplu pe baza elementelor chimice din care sînt constituite speciile admise. Această matrice, avînd componentele a_{ij}, este de dimensiuni $M \times N$, unde M este numărul de elemente chimice. Componenta a_{ij} reprezintă numărul de atomi de element i în specia chimică j. Rangul matricei atomice este $M_r \leqslant \min \{M, N\}$ și poate fi determinat prin metode cunoscute din algebra matriceală. În multe situații $M_r = M$. Se demonstrează [22, 25] că într-un astfel de sistem pot avea loc simultan $\mathcal{R} = N - M_r$ reacții chimice independente. Acest set de reacții independente nu este unic, oricare reacție din set putînd fi înlocuită printr-o combinație liniară a celorlalte reacții. Un set de reacții independente poate fi reprezentat printr-o matrice stoichiometrică W, de dimensiuni $\mathcal{R} \times N$. Componenta ν_{kj} a acestei

Tabelul 1

COMPOZIȚIA LA ECHILIBRU A SULFULUI ÎN STARE DE VAPORI ȘI NUMĂRUL MEDIU DE ATOMI ÎN MOLECULA DE SULF ÎN STARE DE VAPORI, PENTRU DIVERSE TEMPERATURI, LA $P = 1$ atm

Temp. °C	Ponderea (%, vol.) speciilor								Nr. mediu de atomi în moleculă
	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S	
450	3,8936	0,6587	0,0034	6,8806	35,5143	24,2633	28,7861	—	6,574
500	10,5954	1,8568	0,0128	9,2895	35,9457	21,6593	20,6405	10^{-10}	6,057
600	46,1775	7,5225	0,0783	9,6381	21,2602	9,5205	5,8029	10^{-8}	4,041
700	84,1535	9,7613	0,1076	2,4371	2,6124	0,7007	0,2274	10^{-6}	2,326
800	92,7295	6,7261	0,0646	0,3042	0,1502	0,025	0,0004	10^{-5}	2,085
900	95,3293	4,5707	0,0385	0,0481	0,0122	0,0011	0,0001	10^{-4}	2,048
1000	96,702	3,2616	0,0246	0,01	0,0015	10^{-4}	10^{-5}	0,0001	2,033
1100	97,5447	2,435	0,0169	0,0026	0,0002	10^{-5}	10^{-6}	0,0006	2,025

matrice reprezintă coeficientul stoichiometric al speciei chimice j în reacţia chimică k ($\nu_{kj} < 0$ pentru reactanţi şi $\nu_{kj} > 0$ pentru produşi).

Matricea stoichiometrică W se poate obţine din ecuaţia matriceală [22—25]:

$$WA^T = 0 \tag{1}$$

unde indicele T indică transpunerea.

Pentru speciile chimice considerate în lucrările [11, 26] matricea atomică este:

	SO_2	H_2	H_2O	H_2S	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
S	1	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8
H	0	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0
O	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	A_2			A_1							

Pe baza ecuaţiei (1) se obţine matricea stoichiometrică după procedura descrisă de [24], conform relaţiei:

$$W = W_2 \mid I \tag{2}$$

unde I este matricea unitate de dimensiuni $\mathcal{R} \times \mathcal{R}$, iar:

$$W_2 = -A_1^T \left(A_2^T\right)^{-1} \tag{3}$$

Atunci:

$$\left(A_2^T\right)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \tag{4}$$

Deoarece rang $A = M = 3$, rezultă $\mathcal{R} = 11-3 = 8$ reacţii independente. Se obţine matricea stoichiometrică:

	SO_2	H_2	H_2O	H_2S	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
$W =$	−1	−3	2	1	0	0	0	0	0	0	0
	−2	−4	4	0	1	0	0	0	0	0	0
	−3	−6	6	0	0	1	0	0	0	0	0
	−4	−8	8	0	0	0	1	0	0	0	0
	−5	−10	10	0	0	0	0	1	0	0	0
	−6	−12	12	0	0	0	0	0	1	0	0
	−7	−14	14	0	0	0	0	0	0	1	0
	−8	−16	16	0	0	0	0	0	0	0	1

După cum s-a menţionat, orice alt set de reacţii obţinut prin combinări liniare este compatibil. De exemplu:

$$W = \begin{Vmatrix} -1 & -3 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -4 & 4 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -8/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -8/5 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4/3 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -8/7 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}$$

combinînd reacţiile 3—7 cu 8 şi reacţia 8 cu 2.

În scrierea uzuală stoichiometria rezultă:

$$SO_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2H_2O + H_2S$$

$$2SO_2 + 4H_2 \rightleftarrows 4H_2O + S_2$$

$$8/nS_n \rightleftarrows S_8, \quad n = 2, 3, \ldots 7$$

Pentru descrierea sistemului de reducere a bioxidului de sulf cu hidrogen, se propun reacţiile:

$$SO_2 + 2H_2 \rightleftarrows \frac{1}{n} S_n + 2H_2O \tag{I}$$

$$H_2 + \frac{1}{n} S_n \rightleftarrows H_2S \tag{II}$$

$$\frac{i}{n} S_n \rightleftarrows S_i \text{ cu } i \neq n \text{ (6 reacţii)} \tag{III}$$

După cum se observă, setul de reacţii (I)—(III) se obţine uşor prin alte combinări liniare în cadrul matricei W. Reacţia:

$$SO_2 + 2H_2S \rightleftarrows 3/n\, S_n + 2H_2O \tag{IV}$$

unde n este numărul mediu de atomi în molecula de sulf, nu este necesară, fiind o reacţie chimică dependentă, care rezultă din combinarea reacţiilor (I) şi (II) [şi anume, (IV) = (I)−2(II)]. Oricare din reacţiile (I) sau (II) poate fi, însă, înlocuită cu reacţia (IV).

Calculele de echilibru chimic prezentate în alte lucrări [1, 26] au considerat ca specie moleculară stabilă S_n ($n = 2$) în reacţiile (I)—(III) şi au utilizat ecuaţiile constantelor de echilibru ca funcţii de temperatură, pentru reacţiile descrise în această formă. Lepsoe [1] determină compoziţia la echilibru pentru sistemul reactant bioxid de sulf—hidrogen (nediluat), în proporţii stoichiometrice luînd în consideraţie şi existenţa speciilor S_6 şi S_8 în echilibru cu S_2.

Murdock şi Atwood [26] utilizează ecuaţiile constantelor de echilibru [11] pentru reacţiile (I)—(III), în care $n = 2$, iar $i = 3, \ldots 8$. Calculele efectuate [1, 26] se referă la amestecuri de reactanţi cu sau fără diluţie cu azot.

Calculul compoziţiei la echilibru. Calculele privind echilibrul chimic, efectuate în această lucrare, utilizează metoda RAND [15, 16] de minimizare a entalpiei libere a sistemului de reacţie multicomponent. În cadrul acestei metode nu este necesară construirea unei matrice stoichiometrice a sistemului. Pro-

blema calculului compoziției de echilibru (numerele de moli, n_i) se formulează pentru sistemul ideal:

$$\min g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{N} n_i \left(\frac{\mu_i^0(T)}{RT} + \ln P + \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) \quad (5)$$

la T, P constante, cu restricțiile:

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ij} \cdot n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \ldots, M_r \quad (6)$$

$$n_i > 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, N \quad (7)$$

unde b_j este abundența elementului chimic j în sistemul de reacție:

$$b_j = \sum_{i=1}^{N} a_{ij} \cdot n_i^0, \qquad j = 1, 2, \ldots, M_r \quad (8)$$

în care n_i^0 reprezintă numărul de moli inițiali.

Pentru calcule sînt necesare valorile potențialelor chimice standard la diverse temperaturi, $\mu_i^0(T)$, pentru speciile chimice i considerate a fi implicate în sistemul de reacție respectiv. Valorile $\mu_i^0(T)$ au fost considerate egale cu entalpiile libere standard ale diferiților componenți $(G_T^0)_f$, valori ce au fost calculate printr-o metodă matriceală [27] din date termodinamice standard [13, 28]. Ca specii posibile a face parte din sistemul de reacție multicomponent de reducere a bioxidului de sulf cu hidrogen au fost considerate: S_{lichid}, $S_2(g)$, $S_3(g)$, $S_4(g)$, $S_5(g)$, $S_6(g)$, $S_7(g)$, $S_8(g)$, $S(g)$, $SO(g)$, $SO_2(g)$, $H_2S(g)$, $H_2O(g)$, H_2, O_2, N_2. Amestecurile de reactanți asupra cărora s-au efectuat calcule de compoziție la echilibru conțin inițial 1% (vol.) SO_2 și procente variabile de hidrogen și azot, ca agent de diluție.

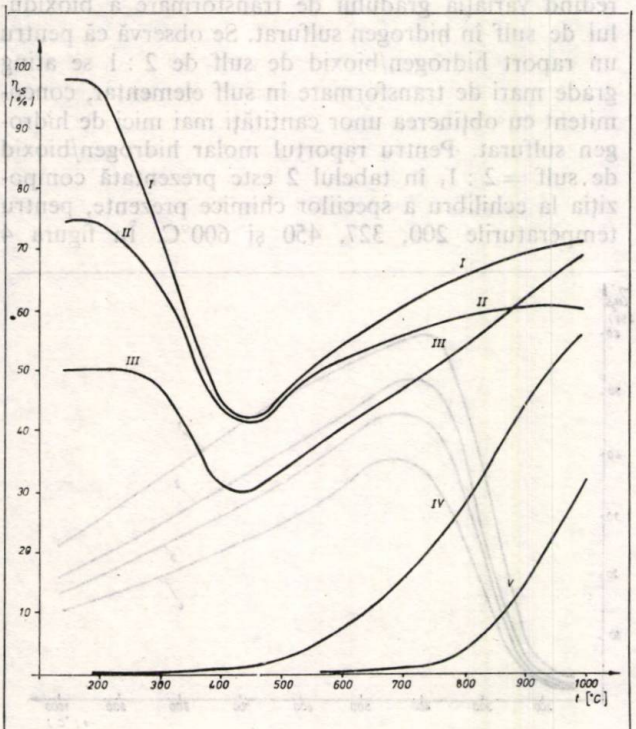


Fig. 2. Variația gradului de transformare a SO_2 în sulf elementar, η_S, la echilibru, în funcție de temperatură, pentru diferite rapoarte molare $H_2:SO_2$ (1% SO_2 inițial):
I — $H_2:SO_2 = 2:1$; *II* — $H_2:SO_2 = 1{,}5:1$; *III* — $H_2:SO_2 = 2{,}5:1$; *IV* — $H_2:SO_2 = 3:1$; *V* — $H_2:SO_2 = 4:1$

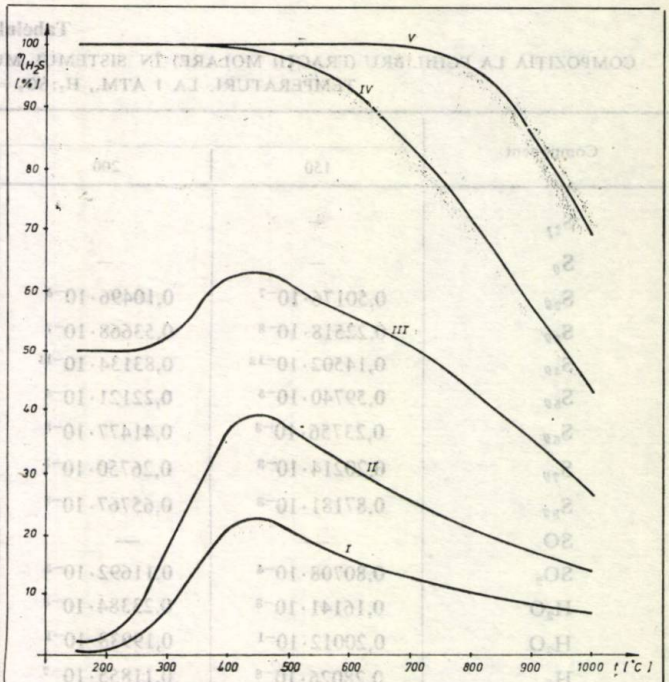


Fig. 3. Variația gradului de transformare a SO_2 în hidrogen sulfurat η_{H_2S}, la echilibru, în funcție de temperatură, pentru diferite rapoarte molare $H_2:SO_2$ (1% SO_2 inițial):
I — $H_2:SO_2 = 2:1$; *II* — $H_2:SO_2 = 1{,}5:1$; *III* — $H_2:SO_2 = 2{,}5:1$; *IV* — $H_2:SO_2 = 3:1$; *V* — $H_2:SO_2 = 4:1$

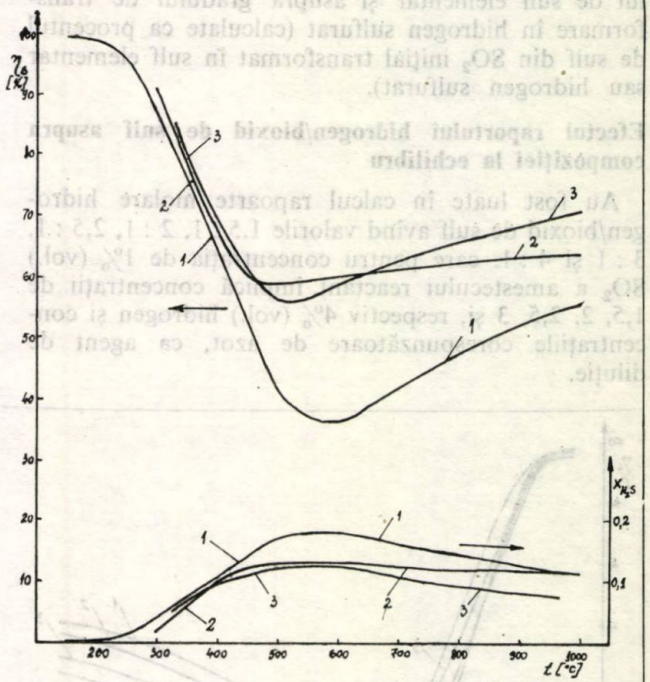


Fig. 4. Variația gradului de transformare a SO_2 în, sulf elementar, η_S, și a fracției molare a H_2S, x_{H_2S}, la echilibru, în funcție de temperatură, calculate în prezenta lucrare — (*1*) comparativ cu (*2*) — [1] și (*3*) — [26].

Rezultatele privind compoziția la echilibru au fost prelucrate ulterior, urmărindu-se influența diverșilor factori care intervin în desfășurarea procesului de

Tabelul 2

COMPOZIȚIA LA ECHILIBRU (FRACȚII MOLARE) ÎN SISTEMUL MULTICOMPONENT DE REDUCERE SO_2—H_2, PENTRU DIVERSE TEMPERATURI, LA 1 ATM., $H_2:SO_2 = 2:1$ și 1% SO_2 INIȚIAL ÎN GAZE

Component	Temperatura, °C				
	150	200	327	450	600
S_{2l}	—	—	—	—	—
S_g	—	—	—	—	$0{,}58117 \cdot 10^{-11}$
S_{2g}	$0{,}50176 \cdot 10^{-7}$	$0{,}10496 \cdot 10^{-5}$	$0{,}18195 \cdot 10^{-3}$	$0{,}17184 \cdot 10^{-2}$	$0{,}26399 \cdot 10^{-2}$
S_{3g}	$0{,}22518 \cdot 10^{-8}$	$0{,}53668 \cdot 10^{-7}$	$0{,}10275 \cdot 10^{-4}$	$0{,}64467 \cdot 10^{-4}$	$0.32571 \cdot 10^{-4}$
S_{4g}	$0{,}14502 \cdot 10^{-12}$	$0{,}83134 \cdot 10^{-11}$	$0{,}69431 \cdot 10^{-8}$	$0{,}71534 \cdot 10^{-7}$	$0{,}25581 \cdot 10^{-7}$
S_{5g}	$0{,}59740 \cdot 10^{-5}$	$0{,}22121 \cdot 10^{-4}$	$0{,}11889 \cdot 10^{-3}$	$0{,}30809 \cdot 10^{-4}$	$0{,}23818 \cdot 10^{-6}$
S_{6g}	$0{,}23756 \cdot 10^{-3}$	$0{,}41477 \cdot 10^{-3}$	$0{,}52266 \cdot 10^{-3}$	$0{,}34014 \cdot 10^{-4}$	$0{,}39724 \cdot 10^{-7}$
S_{7g}	$0{,}20214 \cdot 10^{-3}$	$0{,}26750 \cdot 10^{-3}$	$0{,}18155 \cdot 10^{-3}$	$0{,}49707 \cdot 10^{-5}$	$0{,}13450 \cdot 10^{-8}$
S_{8g}	$0{,}87181 \cdot 10^{-3}$	$0{,}65767 \cdot 10^{-3}$	$0{,}14737 \cdot 10^{-3}$	$0{,}12614 \cdot 10^{-5}$	$0{,}61987 \cdot 10^{-10}$
SO	—	—	$0{,}10967 \cdot 10^{-10}$	$0{,}17002 \cdot 10^{-8}$	$0{,}57741 \cdot 10^{-7}$
SO_2	$0{,}80708 \cdot 10^{-4}$	$0{,}11692 \cdot 10^{-3}$	$0{,}11678 \cdot 10^{-2}$	$0{,}19710 \cdot 10^{-2}$	$0{,}15895 \cdot 10^{-2}$
H_2O	$0{,}16141 \cdot 10^{-3}$	$0{,}23384 \cdot 10^{-3}$	$0{,}23346 \cdot 10^{-2}$	$0{,}39312 \cdot 10^{-2}$	$0{,}30895 \cdot 10^{-2}$
H_2O	$0{,}20012 \cdot 10^{-1}$	$0{,}19938 \cdot 10^{-1}$	$0{,}17819 \cdot 10^{-1}$	$0{,}16181 \cdot 10^{-1}$	$0{,}16937 \cdot 10^{-1}$
H_2	$0{,}28026 \cdot 10^{-8}$	$0{,}11855 \cdot 10^{-7}$	$0{,}98489 \cdot 10^{-6}$	$0{,}10825 \cdot 10^{-4}$	$0{,}89559 \cdot 10^{-4}$
O_2	—	—	—	—	—
N_2	0,978428	0,97835	0,97751	0,9759885	0,97562

reducere, asupra gradului de transformare a bioxidului de sulf elementar și asupra gradului de transformare în hidrogen sulfurat (calculate ca procentul de sulf din SO_2 inițial transformat în sulf elementar sau hidrogen sulfurat).

Efectul raportului hidrogen/bioxid de sulf asupra compoziției la echilibru

Au fost luate în calcul rapoarte molare hidrogen/bioxid de sulf avînd valorile 1,5 : 1, 2 : 1, 2,5 : 1, 3 : 1 și 4 : 1, care pentru concentrația de 1% (vol.) SO_2 a amestecului reactant implică concentrații de 1,5, 2, 2,5, 3 și, respectiv 4% (vol.) hidrogen și concentrațiile corespunzătoare de azot, ca agent de diluție.

S-a urmărit, din datele de compoziție la echilibru obținute, gradul de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar și (sau) hidrogen sulfurat. În figura 2 este prezentată variația cu temperatura a gradului de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar, pentru diferite rapoarte hidrogen/bioxid de sulf, figura 3 redînd variația gradului de transformare a bioxidului de sulf în hidrogen sulfurat. Se observă că pentru un raport hidrogen/bioxid de sulf de 2 : 1 se ating grade mari de transformare în sulf elementar, concomitent cu obținerea unor cantități mai mici de hidrogen sulfurat. Pentru raportul molar hidrogen/bioxid de sulf = 2 : 1, în tabelul 2 este prezentată compoziția la echilibru a speciilor chimice prezente, pentru temperaturile 200, 327, 450 și 600°C. În figura 4

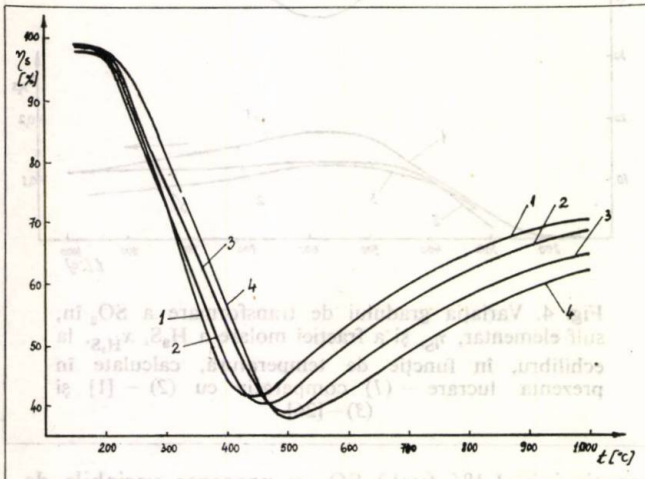


Fig. 5. Variația randamentului de transformare a SO_2 în sulf elementar, η_S, la echilibru, funcție de temperatură, la diferite presiuni (raport molar $H_2:SO_2 = 2:1$, 1% SO_2 inițial):
1 — 1 atm; *2* — 2 atm; *3* — 5 atm; *4* — 10 atm

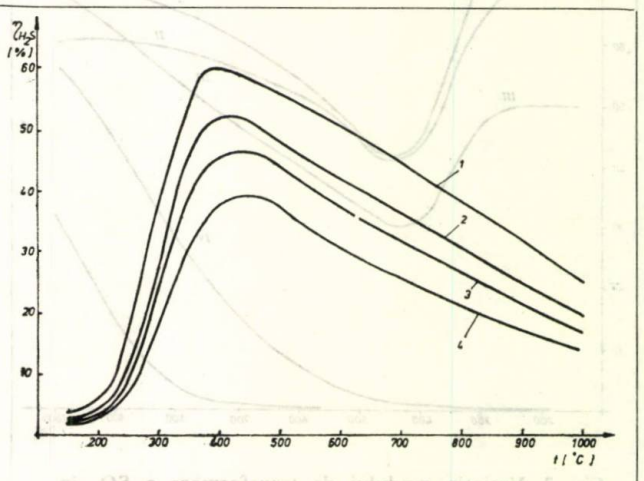


Fig. 6. Variația randamentului de transformare a SO_2 în H_2S, η_{H_2S}, la echilibru, în funcție de temperatură, la diferite presiuni (raport molar $H_2:SO_2 = 2:1$, 1% SO_2, inițial):
1 — 1 atm; *2* — 2 atm; *3* — 5 atm; *4* — 10 atm.

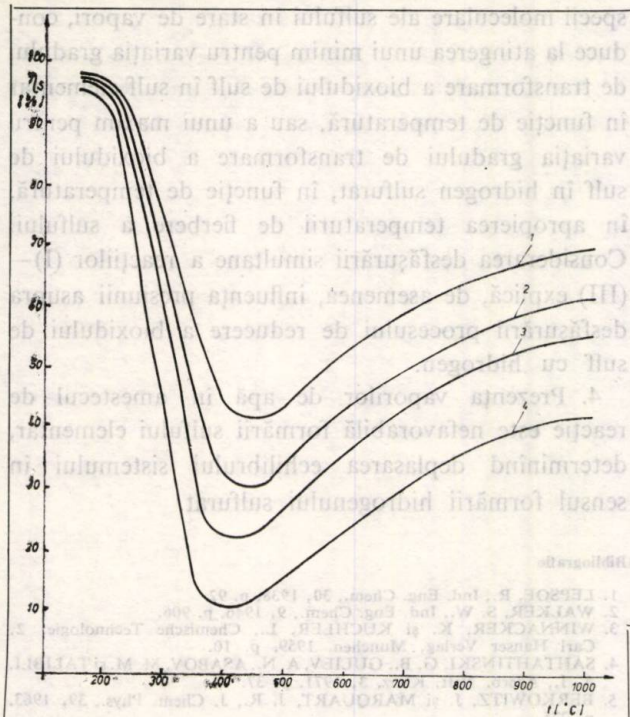


Fig. 7. Variația gradului de transformare a SO_2 în sulf elementar, η_S, la echilibru, în funcție de temperatură, pentru diverse conținuturi inițiale în vapori de apă ale gazelor reactante (raport molar $H_2:SO_2 = 2:1$, 1% SO_2 inițial):
1 — gaze uscate; *2* — 1% H_2O_v inițial; *3* — 2% H_2O_v inițial; *4* — 5% H_2O_v inițial.

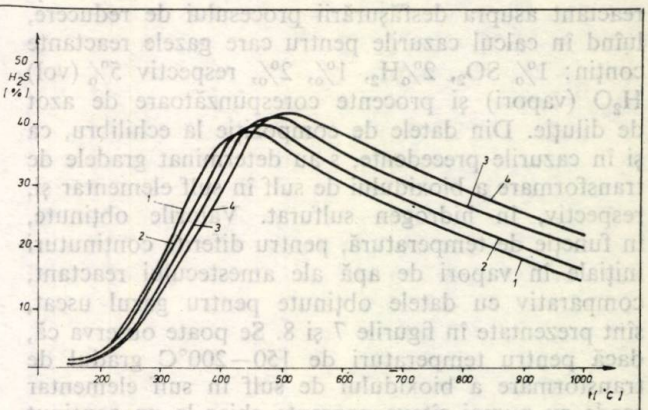


Fig. 8. Variația gradului de transformare a SO_2 în hidrogen sulfurat, η_{H_2S} la echilibru, în funcție de temperatură, pentru diverse conținuturi inițiale de vapori de apă ale gazelor reactante (raport molar $H_2:SO_2 = 2:1$, 1% SO_2 inițial):
1 — gaze uscate; *2* — 1% H_2O_v inițial; *3* — 2% H_2O_v inițial; *4* — 5% H_2O_v inițial.

este redat, comparativ cu valorile din alte lucrări [1, 26], gradul de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar și în hidrogen sulfurat pentru amestecul de reacție care conține 33,33% (vol) bioxid de sulf și 66,67% (vol) hidrogen. Diferențele care apar se datoresc, în principal, considerării speciilor moleculare S_3, S_4, S_5 și S_7 — față de [1] și utilizării altor date termodinamice standard, față de [26]. Se confirmă că la temperaturi relativ mici, sub temperatura de topire a sulfului, este favorizată reducerea bioxidului de sulf la sulf elementar, pe cînd temperaturile ridicate (deasupra temperaturii de fierbere a sulfului lichid) favorizează formarea hidrogenului sulfurat. Mărimea raportului sulf/hidrogen sulfurat (atomi de sulf, moli de hidrogen sulfurat), în gaze, variază de la 129, pentru 200°C, la 2,87, pentru 400°C și la 1,37, pentru 800°C.

Influența presiunii de lucru asupra compoziției la echilibru

Se observă că reacțiile (I)—(III) decurg cu modificare de volum, $\Delta\nu = \Sigma\nu_i \neq 0$. Conform principiului Le Châtelier-Braun, creșterea presiunii ar trebui să deplaseze echilibrul reacțiilor cu $\Delta\nu < 0$ spre dreapta. S-au efectuat calcule privind compoziția la echilibru considerînd un sistem de reacție conținînd 1% (vol) SO_2, 2% (vol.) și H_2 și 97% (vol) N_2 (raport molar $H_2/SO_2 = 2:1$), la presiuni de 1, 2, 5 și 10 atm, pentru temperaturi de 150—1000°C. S-a considerat o comportare ideală a componenților gazoși ai amestecului.

Exprimînd rezultatele obținute sub forma variației gradului de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar și în hidrogen sulfurat, în funcție de temperatură, pentru diverse presiuni, s-au obținut datele din figurile 5 și 6. Se poate observa că, pentru temperaturi de pînă la 450°C, mărirea presiunii determină creșterea gradului de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar, concomitent cu diminuarea transformării în hidrogen sulfurat. Pentru temperaturi mai mari de 450°C, creșterea presiunii mărește gradul de transformare a bioxidului de sulf în hidrogen sulfurat, reducînd considerabil gradul de transformare în sulf elementar. De menționat că, pentru acest domeniu de temperaturi, creșterea presiunii micșorează gradul global de reducere a bioxidului de sulf, conținutul în bioxid de sulf nereacționat mărindu-se cu creșterea presiunii.

Aceste rezultate se pot explica prin considerarea datelor prezentate în figura 1 și tabelul 1. Dacă, la temperaturi mai mici, formele stabile sînt formele moleculare cu număr mare de atomi de sulf în moleculă, la temperaturi mai mari de 450°C, preponderentă devine forma bimoleculară (S_2). În legătură cu această distribuție a formelor moleculare de sulf în stare de vapori, influența echilibrului sistemului de reacții (III) asupra echilibrului reacțiilor (I) și (II) devine mai accentuată cu creșterea presiunii la temperaturi mai mari. Altfel spus, sistemul de reacții (III) este favorizat la temperaturi mai mici să decurgă în sensul $S_i \rightarrow i/n\ S_i$ ($i < n$, cu contracție de volum), iar la temperaturi mari în sensul $i/n\ S_i \rightarrow S_i$ ($i < n$, cu mărire de volum), datorită stabilității chimice a formelor moleculare de sulf (în stare de vapori) în funcție de temperatură.

Efectul apei conținute inițial în amestecul reactant

În sistemul hidrogen — bioxid de sulf, apa constituie unul dintre produsele de reacție. S-a studiat influența conținutului inițial de apă în amestecul

reactant asupra desfăşurării procesului de reducere, luînd în calcul cazurile pentru care gazele reactante conţin: 1% SO_2, 2%H_2, 1%, 2%, respectiv 5% (vol) H_2O (vapori) şi procente corespunzătoare de azot de diluţie. Din datele de compoziţie la echilibru, ca şi în cazurile precedente, s-au determinat gradele de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar şi, respectiv, în hidrogen sulfurat. Valorile obţinute, în funcţie de temperatură, pentru diferite conţinuturi iniţiale în vapori de apă ale amestecului reactant, comparativ cu datele obţinute pentru gazul uscat, sînt prezentate în figurile 7 şi 8. Se poate observa că, dacă pentru temperaturi de 150—200°C gradul de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar scade cu numai cîteva procente chiar la un conţinut de 5% H_2O, la temperaturi mai mari de 250°C, scăderea este mult mai accentuată (cu pînă la 34% pentru 400°C şi pînă la 28% la 1000°C). Prezenţa apei în amestecul de reacţie iniţial măreşte gradul de transformare a bioxidului de sulf în hidrogen sulfurat (fig. 8) şi, în aceeaşi măsură, măreşte conţinutul în bioxid de sulf netransformat în gazele finale. Deci, indiferent de temperatura de lucru, prezenţa apei în gazele reactante iniţiale, pentru sistemul de reducere a bioxidului de sulf cu hidrogen, conduce la realizarea unor grade mai mici de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar, concomitent cu formarea unor cantităţi mai mari de hidrogen sulfurat şi cu creşterea conţinutului final în bioxid de sulf netransformat, comparativ cu cazul amestecurilor reactante de gaze uscate.

Concluzii

1. Au fost efectuate calcule termodinamice privind sistemul bioxid de sulf—hidrogen, utilizîndu-se, în scopul determinării compoziţiei la echilibru, metoda RAND de minimizare a entalpiei libere a sistemului de reacţie. S-au ales amestecuri cu conţinut scăzut de SO_2 (1%) şi rapoarte variabile $SO_2 : H_2$, atît în absenţa, cît şi în prezenţa vaporilor de apă.

2. S-a pus în evidenţă faptul că, în apropierea temperaturii de fierbere a sulfului (444,6°C), speciile moleculare predominante sînt S_6, S_8, S_7 şi S_5, ponderea acestora scăzînd cu creşterea temperaturii în favoarea formei moleculare diatomice -S_2.

3. Concurenţa reacţiilor (I) şi (II), de formare a sulfului elementar şi a hidrogenului sulfurat şi a sistemului de reacţii (III), de echilibrul între diferitele specii moleculare ale sulfului în stare de vapori, conduce la atingerea unui minim pentru variaţia gradului de transformare a bioxidului de sulf în sulf elementar în funcţie de temperatură, sau a unui maxim pentru variaţia gradului de transformare a bioxidului de sulf în hidrogen sulfurat, în funcţie de temperatură, în apropierea temperaturii de fierbere a sulfului. Considerarea desfăşurării simultane a reacţiilor (I)—(III) explică, de asemenea, influenţa presiunii asupra desfăşurării procesului de reducere a bioxidului de sulf cu hidrogen.

4. Prezenţa vaporilor de apă în amestecul de reacţie este nefavorabilă formării sulfului elementar, determinînd deplasarea echilibrului sistemului în sensul formării hidrogenului sulfurat.

Bibliografie

1. LEPSOE, R., Ind. Eng. Chem., **30**, 1938, p. 92.
2. WALKER, S. W., Ind. Eng. Chem., **9**, 1946, p. 906.
3. WINNACKER, K. şi KUCHLER, L., Chemische Technologie, **2**, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1959, p. 10.
4. SAHTAHTINSKI, G. B., GULIEV, A. N., ASABOV, M. M. şi TALIBLI. A. I., Azerb. Neft. Khoz, **3**, 1971, p. 37.
5. BERKOWITZ, J. şi MARQUART, J. R., J. Chem. Phys., **39**, 1963, p. 275.
6. BERKOWITZ, J. şi LIFSHITZ, C., J. Chem. Phys., **48**, 1968, p. 4346.
7. BERKOWITZ, J. şi CHUPKA, W. A., J. Chem. Phys., **50**, 1969. p. 4245.
8. BERKOWITZ, J., J. Chem. Phys., **62**, 1975, p. 4074.
9. NICKLESS, G. (editor), Inorganic Sulphur Chemistry, Elsviere Publishing Co, New York, 1968, p. 246.
10. STEUDEL, R. şi MAEUSLE, H. J., Z. Naturforsh., Teil A, **8**, 1978, p. 951.
11. DETRY, D., DROWAR, J., GOLDFINGER, P., KELLER, H. şi RICKERT, H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), **55**, 1967, p. 314.
12. RAU, H., KUTTY, R. T. N. şi GUEDES DE CARVAHLO, J. R. F., J. Chem. Thermodyn., **5**, 1973, p. 833.
13. BARIN, I., KNACKE, O. şi KUBASCHEWSKI, O., Thermochemical properties of iorganic substances, Springer-Verlag, Berlin, 1977 (Supplement).
14. CHAO, J., Hydrocarbon Process., **59**, 1980, p. 217.
15. WHITE, W. B., JOHNSON, S. M. şi DANZIG, G. B., J. Chem. Phys, **28**, 1958, p. 751.
16. GEANĂ, D., Rev. Chim., **29**, nr. 12, 1978, p. 1171.
17. * * * Ullmanns Encyclopedie, **15**, 1964, p. 164.
18. PASCAL, P., Nouveau traité de Chemie minerale, **XII**/1, p. 804.
19. RAU, H., KUTTY, T. R.N. şi GUEDES DE CARVAHLO, J. R. F., J. Chem. Thermodyn., **5**, 1973, p. 291.
20. OUTOKUMPU, OY, Brevet Franţa, **1**, 465 314, 25 ian. 1965.
21. HENDERSON, J. M. şi PEEIFFER, J. B., Brevet S.U.A., **4**,027001, 31 mai 1977.
22. ARIS, R., Arch. Rat. Mech. Anal., **19**, 1965, p. 81.
23. STEPANOV, N. F., ERLIKINA, M. E. şi FILIPPOV, G. G., Metode ale algebrei liniare în chimia fizică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
24. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 43.
25. BOWEN, R. M., Arch. Rat. Mech. Anal., **29**, 1968, p. 115.
26. MURDOCK, D. L. şi ATWOOD, G. A., Ind. Eng. Chem. ProcessDes Develop., **13**, nr. 3, 1975, p. 254.
27. GEANA, D., SĂLCIANU, E. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim., **33**, nr. 7, 1982, p. 619.
28. BARIN, I. şi KNACKE, O., Thermochimical properties of inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, 1973.

Intrat în redacţie: 27.VI.1983

brevete

NHIBITOR DE POLIMERIZARE PENTRU CAUCIUCUL BUTADIENSTIRENIC, SAU CAUCIUCUL NITRILIC

Brevet R.S.R. nr. 79985

Invenţia se referă la un inhibitor de polimerizare pentru cauciucul butadienstirenic, sau cauciucul nitrilic.

Inhibitorul conform invenţiei este constituit dintr-o soluţie apoasă de oxid de trietilamină cu concentraţie de 40—95%, asociată cu azotat de sodiu şi hidrochinonă, în raport în greutate de 5—50/5—50/5—50 sau cu dimetiltiocarbamat de sodiu în raport în greutate de 5—50/1—50.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— conferă o inhibare îndelungată a polimerului butadienstirenic;

— în cazul utilizării ca inhibitor de polimerizare la sinteza cauciucurilor nitrilice nu colorează produsul finit, putînd fi utilizat la sinteza cauciucurilor albe.

Dosar nr. 101243 Int. Ch.: CO8K5/17; CO8K5/39

Data înregistrării: 28.05.1983 Titular: Combinatul Petrochimic-Borzeşti, Municipiul Gh. Gheorghiu-Dej

Data publicării: 30.09.1982

CAROLINA HAGIU
ION GRIGORIU
CONSTANTIN CALISTRU

Modelarea procesului și reactoarelor pentru oxidarea catalitică a amoniacului*

C.Z.: 66.094.37:661.53.001.57

S-a elaborat modelul matematic al reactorului de oxidare catalitică a amoniacului pe catalizatori din Pt—Rh, sub formă de site, în condițiile desfășurării procesului după modelul macrocinetic transferul amoniacului prin faza gazoasă. Modelul matematic a fost rezolvat la calculator, iar rezultatele obținute sînt prezentate sub formă de diagrame. Aceste rezultate pot fi folosite la analiza funcționării și proiectarea reactoarelor de oxidare catalitică a amoniacului cu catalizatori platinici.

The mathematical model of the reactor for the catalytic oxidation of ammonium on Pt-Rh catalysts, under the shape of sieves, in the case of the process proceedings according to the macrocinetic model with ammonium transfer through gaseous phase was elaborated. The mathematical model was solved on a computer and the results obtained are presented on diagrams. These results can be used in the analysis of reactors functioning and in the design of the reactors for the catalytic oxidation of ammonium with platinum catalysts.

Была разработана математическая модель реактора окисления аммиака на ситообразных Pt—Rh катализаторах, в условиях протекания процесса по макрокинетической модели передачи аммиака через газообразную фазу. Математическая модель разрешалась с помощью калькулятора. Полученные результаты приводятся в виде диаграмм. Эти результаты могут быть использованы при анализе работы и проектировании реакторов окисления аммиака на платиновых катализаторах.

Procesul de oxidare catalitică a amoniacului este unul din procesele componente principale care au loc în instalațiile de fabricare a acidului azotic. Datorită acestui fapt, în literatură au fost publicate numeroase lucrări consacrate cercetării acestui proces. În lucrările lui Bodenstein, Wagner și ale lui Apelbaum și Temkin, se arată că, în condiții similare celor utilizate la scară industrială, pe catalizator sub formă de site confecționate din fire de aliaje de platină — rodiu, la temperaturi de 800—900°C, și la un conținut de 9,5—11% amoniac, în amestecul amoniac—aer, viteza procesului global este determinată de viteza procesului de transfer al amoniacului sau oxigenului prin faza gazoasă [1]. Oele [2] arată că, atunci cînd se lucrează cu un exces de oxigen, transferul amoniacului la suprafața catalizatorului este factorul determinant de viteză. Pentru calculul coeficienților de transfer, Oele stabilește relațiile:

$$K_T = 1{,}027 \cdot \frac{\alpha}{P \cdot Cp} \quad \text{kmol} \cdot NH_3/m^2 \cdot s \cdot atm \qquad (1)$$

*Lucrare comunicată la cel de-al II-lea Congres Național de Chimie. București, septembrie, 1981.

Dr. ing. CAROLINA HAGIU, dr. ing. ION GRIGORIU și prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.

și:

$$\alpha = 0{,}9 \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot Re^{0{,}33} \ \text{kcal/cm}^2 \cdot s \cdot K \qquad (2)$$

unde:

- λ este conductibilitatea termică a amestecului amoniac-aer, kcal/m.s.K;
- d — diametrul firului sitei de catalizator, m;
- Cp — căldura specifică molară a fazei gazoase, kcal/kmol·K;
- P — presiunea, atm;
- Re — criteriul Reynolds la curgerea gazului prin orificiile sitelor de catalizator.

Ecuațiile cinetice prezentate în literatură corelează datele experimentale obținute de diverși autori, fără ca aceștia să-și pună problema mecanismului procesului.

Astfel, Atroșcenko prelucrînd datele experimentale obținute la oxidarea amoniacului pe catalizator sub formă de site confecționate din aliaje de platină — rodiu, pentru grade de transformare:

$\eta = 0{,}90 - 0{,}98$, stabilește relația [3]:

$$\lg \tau = -10{,}7 \cdot \eta + 7{,}02 \cdot \eta^3 \qquad (3)$$

Marcov, [3], cercetînd procesul de oxidare a amoniacului pe catalizatori de platină — rodiu, în dome-

niul de temperaturi 700—800°C, generalizează datele experimentale sub forma ecuației:

$$\eta = K - 3{,}11 \cdot C^{\circ}_{NH_3} + 0{,}0532 \cdot t - 1{,}106 \frac{v_0}{N_S} \quad (4)$$

unde:

K este un coeficient care pentru site de platină-rodiu, la $t = 700-800$°C, are valoarea 100,6;

t — temperatura, °C.

v_0 — viteza gazului în condiții normale, l/h.m² sită;

N_s — număr de site;

$C^0_{NH_3}$ — concentrația inițială a amoniacului, % vol.

Apelbaum și Temkin [4], pe baza analogiei dintre transferul de masă și căldură și considerînd limitativ transferul amoniacului prin faza gazoasă, au stabilit ecuația:

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = 0{,}951 \cdot \frac{S \cdot N_s}{v_0 \cdot d} [0{,}45 + 0{,}288 \, (v_0 \cdot d)^{0{,}56}] \quad (5)$$

unde:

C_0, C_1 reprezintă concentrația amoniacului la intrarea și ieșirea din stratul de catalizator, % vol;

S — suprafața geometrică a unui cm² sită, cm²;

N_s — număr de site;

d — diametrul firului sitei de catalizator, cm;

v_0 — viteza amestecului gazos, la $t = 0$°C și $P = 1$ atm, l/h.cm² sită.

În 1975, Zasorin [5], considerînd că procesul de oxidare a amoniacului se desfășoară după o reacție de ordinul 1, stabilește pentru catalizatori sub formă de site confecționate din aliaje de platină-rodiu, ecuația:

$$\lg \frac{C^0_{NH_3}}{C_{NH_3}} = \frac{K(1 - 1{,}57 \cdot d\sqrt{N_0})d \cdot P \cdot C^0_{NH_3} \cdot 10^3}{NT} \quad (6)$$

în care:

$C^0_{NH_3}$, C_{NH_3} reprezintă concentrația amoniacului la intrarea și ieșirea din stratul de catalizator, % vol.;

K — constanta vitezei procesului, s^{-1};

N — încărcarea catalizatorului, kg NH_3/1 m² suprafață activă;

N_0 — numărul de ochiuri pe m² sită;

P — presiunea;

T — temperatura, K.

$$-T_{NH_3(O_2)\,[]g} \rightarrow -Ads_{NH_3\,(O_2)} \rightarrow -r_{8,9} \rightarrow -Des_{NO(H_2O)} \rightarrow$$

Fig. 1. Structura procesului.

În ceea ce privește modelul matematic al procesului și reactoarelor de oxidare catalitică a amoniacului, deși acesta prezintă o deosebită importanță pentru proiectarea reactoarelor și optimizarea procesului, în literatură există puține lucrări consacrate acestei probleme. Mai mult decît atît, în lucrările apărute se încearcă rezolvarea problemei fără a se ține cont de modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul în condiții industriale [7, 13, 14].

În lucrare autorii își propun elaborarea modelelor matematice ale procesului și reactoarelor de oxidare catalitică a amoniacului pe catalizatori din aliaje de platină — rodiu sub formă de site; în același timp, se urmărește și verificarea datelor existente în literatură în vederea proiectării reactoarelor industriale.

Modelarea procesului

Oxidarea catalitică a amoniacului este un proces tip adsorbție — reacție — desorbție [8]; mecanismul macrocinetic al procesului, prezentat în figura 1, constă din transferul amoniacului și oxigenului prin faza gazoasă către suprafața catalizatorului, adsorbția acestora pe suprafață, urmată de reacțiile chimice, desorbția produselor de reacție (monoxid de azot și vapori de apă) și transferul acestora de la suprafața catalizatorului în volumul fazei gazoase. În aceste condiții [1, 3] procesele elementare de transformare sînt următoarele:

$$NH_{3[]g} \rightleftarrows NH_{3\,ads.}, \quad O_{2[]g} \rightleftarrows O_{2\,ads.} \quad (7)$$

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O \quad (8)$$

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O \quad (9)$$

$$4\,NH_3 + 4\,O_2 = 2\,N_2O + 6\,H_2O \quad (10)$$

$$NO_{ads.} \rightleftarrows NO_{[]g} \quad H_2O_{ads.} \rightleftarrows H_2O_{[]g} \quad (11)$$

De asemenea, sînt posibile și reacțiile secundare:

$$2\,NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\,H_2 \quad (12)$$

$$2\,NO \rightleftarrows N_2 + O_2 \quad (13)$$

$$4\,NH_3 + 6\,NO = 5\,N_2 + 6\,H_2O \quad (14)$$

Catalizatorii pe bază de aliaje de platină — rodiu determină desfășurarea procesului după reacția corespunzătoare formării monoxidului de azot (8). Probabilitatea formării azotului și a protoxidului de azot, la temperaturi de 800—1000°C, este foarte mică, chiar și în condițiile unei cantități insuficiente de oxigen [12].

Procesul este exoterm și are loc degajarea de căldură pe suprafața catalizatorului și transferul de căldură de la suprafață în volumul fazei gazoase. În regim staționar de funcționare, temperatura stratului de catalizator este practic constantă și mai

mare cu 60—80°C decît temperatura fazei gazoase, ca urmare a diferenței dintre vitezele proceselor de degajare și transferul de căldură [1, 3].

În conformitate cu mecanismul procesului (fig. 1), oxidarea amoniacului pe catalizatori din aliaje de Pt — Rh se poate desfășura după următoarele modele macrocinetice: transformare, transfer prin faza gazoasă și modelul combinat transformare — transfer.

Ecuația modelului macrocinetic transformare, folosind cinetica formală, se scrie sub forma:

$$r_{NO} = -\frac{dC_{NH_3}}{S \cdot d\tau} = K_r \cdot C^m_{NH_3} C^n_{O_2} \cdot C^p_{NO} \cdot C^q_{H_2O} \qquad (15)$$

Stabilirea condițiilor de desfășurare a procesului după acest model este o problemă dificilă, implicînd menținerea constantă a activității și selectivității catalizatorului. Lucrînd la presiuni joase și menținînd suprafața catalizatorului complet acoperită cu oxigen, Apelbaum și Temkin [9] au stabilit că viteza de reacție poate fi exprimată prin ecuația:

$$r_{NO} = K_r \cdot C_{NH_3} \qquad (16)$$

Ecuația cinetică a modelului de transfer prin faza gazoasă are forma:

$$q_{NH_3(O_2)} = \frac{-dC_{NH_3}}{S \cdot d\tau} = K_T \cdot C_{NH_3} \qquad (17)$$

Ecuația cinetică a modelului combinat transformare—transfer se scrie sub forma:

$$r_{NO} = K \cdot C_{NH_3} \qquad (18)$$

în care:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{K_r} + \frac{1}{K_T}}$$

Așa cum s-a arătat, datele experimentale duc la concluzia că, în condițiile de funcționare a reactoarelor industriale cu catalizatori de platină — rodiu, utilizînd exces de oxigen, se confirmă ipoteza că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transfer amoniac prin faza gazoasă [1, 3, 4, 10]. Considerînd desfășurarea procesului în regim izoterm, se stabilește modelul matematic plecînd de la ecuația modelului macrocinetic transfer amoniac prin faza gazoasă (17), scrisă sub forma:

$$-\frac{dn_{NH_3}}{S \cdot d\tau} = K_T \cdot P_{NH_3} \qquad (19)$$

În ecuația (19) se înlocuiește n_{NH_3} prin ecuația de bilanț [11]:

$$n_{NH_3} = n^0_{NH_3}(1 - \eta) \text{ și } dn_{NH_3} = -n^0_{NH_3} \cdot d\eta$$

de asemenea:

$$p_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_T} \cdot P = \frac{x^0_{NH_3}(1 - \eta) \cdot P}{(1 + 0{,}25 \cdot x^0_{NH_3} \cdot \eta)}$$

Ecuația (19) devine:

$$\frac{(1 + 0{,}25\, x^0_{NH_3} \cdot \eta)\, d\eta}{(1 - \eta)} = \frac{K_T \cdot S \cdot x^0_{NH_3} \cdot P \cdot d\tau}{n^0_{NH_3}} \qquad (20)$$

Raportul $n^0_{NH_3}/\tau$ se exprimă funcție de debitul de amestec amoniac—aer, măsurat în condiții normale, și de compoziția acestuia:

$$\frac{n^0_{NH_3}}{\tau} = \frac{V^0_{\square g} \cdot x^0_{NH_3}}{22{,}4} \text{ [kmol/s]} \qquad (21)$$

Înlocuind (21) în (20) și integrînd, se obține:

$$-(1 + 0{,}25\, x^0_{NH_3}) \ln(1 - \eta) - 0{,}25 \cdot x^0_{NH_3} \cdot \eta = \frac{K_T \cdot S \cdot P \cdot 22{,}4}{V^0_{\square g}} \qquad (22)$$

Coeficientul de transfer K_T poate fi calculat cu ecuațiile (1) și (2):

$$K_T = \frac{0{,}924 \cdot \lambda \cdot Re^{0{,}33}}{P \cdot Cp \cdot d} \qquad (23)$$

Criteriul Re la curgerea gazului prin orificii se exprimă prin relația:

$$Re = \frac{\rho_{\square g} \cdot v_0 \cdot d_0}{\mu} \qquad (24)$$

în care:

d_0 este diametrul echivalent al orificiului, *m*. Conform figurii 2, d_0 se calculează cu ecuația:

$$d_0 = l = \frac{1}{\sqrt{N_0}} - d \qquad (25)$$

în care N_0 este numărul de ochiuri pe m² sită.

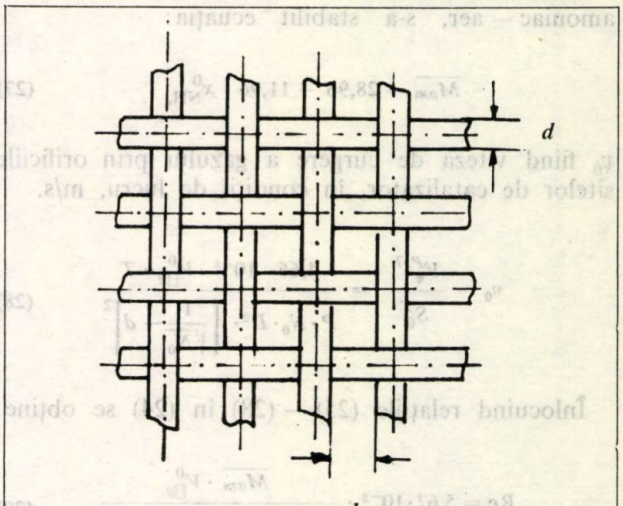


Fig. 2. Sită de catalizator.

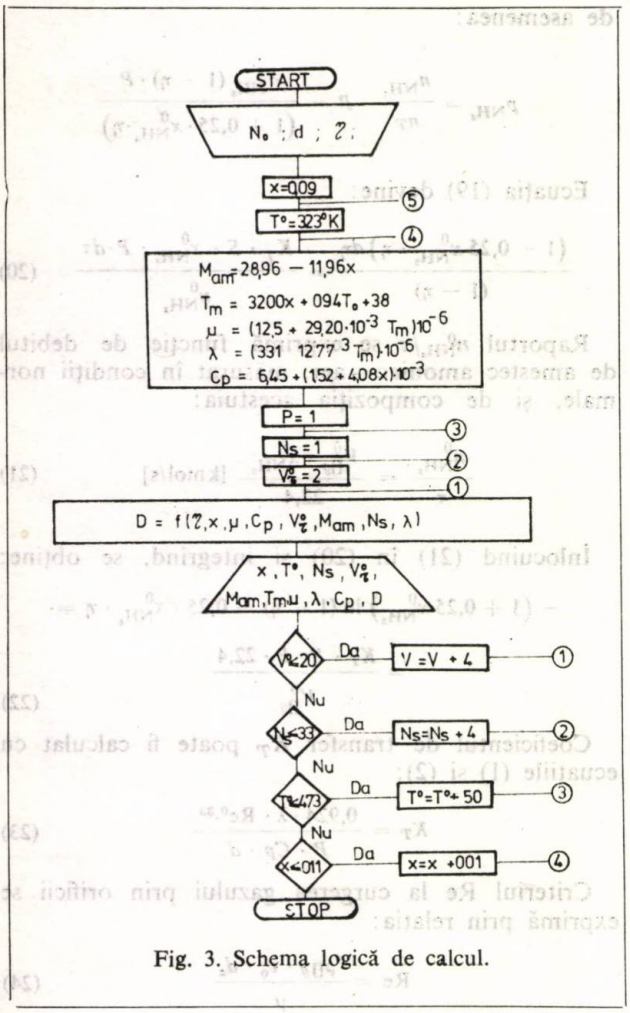


Fig. 3. Schema logică de calcul.

$\rho_{[]g}$ — densitatea amestecului amoniac — aer, kg/m³; calculează cu relația:

$$\rho_{[]g} = \frac{m_{[]g}}{V_{[]g}} = \frac{m^0_{[]g} \cdot T^0 \cdot P}{V^0_{[]g} \cdot T \cdot P^0} = 12.18 \cdot \frac{\overline{M_{am}} \cdot P}{T} \qquad (26)$$

Pentru calculul masei molare medii a amestecului amoniac — aer, s-a stabilit ecuația:

$$\overline{M_{am}} = 28{,}96 - 11{,}96 \cdot x^0_{NH_3} \qquad (27)$$

v_0 fiind viteza de curgere a gazului prin orificiile sitelor de catalizator, în condiții de lucru, m/s.

$$v_0 = \frac{V^{P,T}_{\tau}}{S^T_0} = \frac{4{,}66 \cdot 10^{-3} \cdot V^0_{[]g} \cdot T}{P \cdot N_0 \cdot D^2 \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{N_0}} - d\right]^2} \qquad (28)$$

Înlocuind relațiile (25) — (28) în (24) se obține:

$$Re = 5{,}67 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\overline{M_{am}} \cdot V^0_{[]g}}{\mu \cdot N_0 \cdot D^2 \left[\frac{1}{\sqrt{N_0}} - d\right]} \qquad (29)$$

Folosind relația (29), ecuația pentru calculul coeficientului de transfer (23) devine:

$$K_T = 0{,}357 \cdot \frac{\lambda \cdot \left(\overline{M_{am}} \cdot V^0_{[]g}\right)^{0,33}}{\mu \cdot N_0 \left[\frac{1}{\sqrt{N_0}} - d\right]^{0,33} \cdot D^{0,66} \cdot P \cdot Cp_{[]g} \cdot d} \qquad (30)$$

Suprafața de contact S din ecuația (20) este suprafața exterioară a tuturor firelor ce alcătuiesc stratul de catalizator și se calculează astfel:

$$S = S_{1\,fir} \cdot N_f \cdot s \cdot N_s = \pi d \cdot 2\sqrt{N_0} \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot N_s =$$

$$= 4{,}934 \cdot d \cdot \sqrt{N_0} \cdot D^2 \cdot N_s \qquad (31)$$

în care:

S_{1fir} este suprafața laterală a unui fir cu lungimea de 1 m [m²]:

$S_{1fir} = \pi \cdot d$

N_f — numărul de fire de pe 1 m² suprafață:

$$N_f = 2 \cdot \sqrt{N_0}$$

S — suprafața unei site, m²

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

N_s — numărul de site.

Înlocuind ecuațiile (30) și (31) în (22), se obține:

$$-\left(1 + 0{,}25 \cdot x^0_{NH_3}\right) \ln (1 - \eta) - 0{,}25\, x^0_{NH_3} \cdot \eta =$$

$$= \frac{39{,}462 \cdot \lambda \cdot \overline{M_{am}}^{0,33} \cdot N_o^{0,17} \cdot D^{1,34} \cdot N_s}{Cp \cdot \left[\mu\left(\frac{1}{\sqrt{N_0}} - d\right)\right]^{0,33} \left(V^0_{[]g}\right)^{0,67}} \qquad (32)$$

Mărimile λ, μ și Cp din ecuația (32) se calculează cu relațiile (33), valabile pentru temperaturi cuprinse între 600 și 1000 K și $x^0_{NH_3} = 0{,}09 \ldots 0{,}12$ [6].

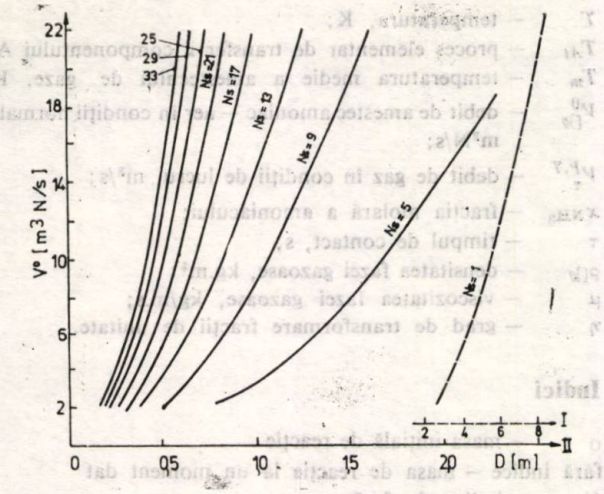
$$\lambda = (3{,}31 + 12{,}77 \cdot 10^{-3} \cdot T_m) \cdot 10^{-6}$$

$$T_m = 3200 \cdot x^0_{NH_3} + 0{,}94\, T^0 + 38$$

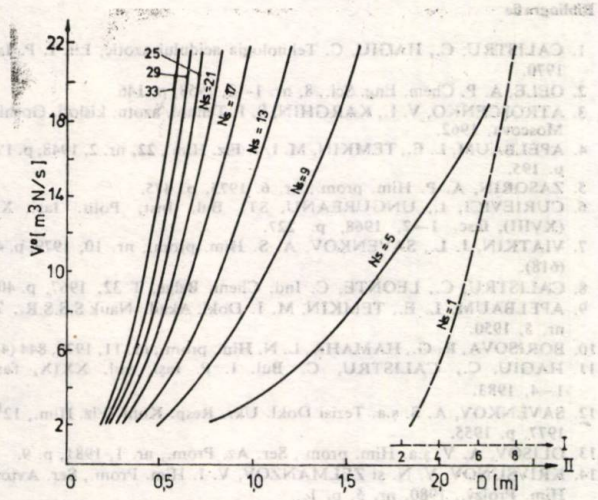
$$\mu = (12{,}5 + 29{,}20 \cdot 10^{-3} \cdot T_m) \cdot 10^{-6} \qquad (33)$$

$$Cp = 6{,}45 + \left(1{,}52 + 4{,}08 \cdot x^0_{NH_3}\right) \cdot 10^{-3}$$

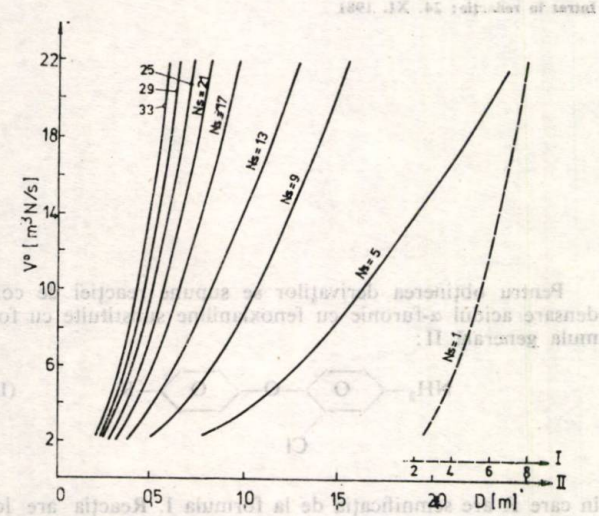
Ecuația (32) și relațiile (27) și (33) reprezintă modelul matematic al reactorului de oxidare catalitică a amoniacului pe catalizatori de platină — rodiu, la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transfer amoniac prin fază gazoasă și în regim izoterm. Pentru a evidenția influența parametrilor tehnologici și a numărului de site asupra diametrului reactorului, sistemul format din ecuațiile (32), (33) și (37), care reprezintă modelul matematic al reactorului, se rezolvă la calculator. Schema logică de calcul este prezentată în figura 3. Rezolvarea modelului s-a făcut pentru site de catalizator-standard cu diametrul firului de $d = 9 \cdot 10^{-5}$ m, numă-



a



b.



c

Fig. 4. Variația diametrului reactorului în funcție de debitul inițial de amoniac — aer, numărul de site și temperatura inițială a amestecului, pentru $p = 1$ și $x^0_{NH_3} = 0{,}11$ (Datele pentru Ns = 1 se citesc pe scara I) *a*) $T^0 = 323$ K; *b*) $T^0 = 373$ K; *c*) $T^0 = 423$ K.

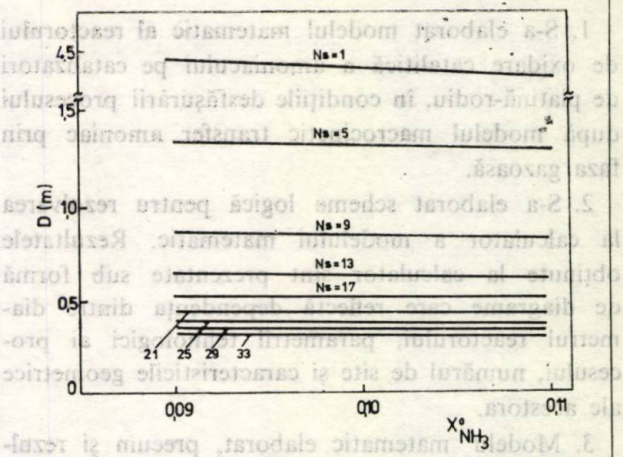


Fig. 5. Variația diametrului reactorului în funcție de concentrația inițială a amoniacului în amestecul NH_3 — aer și numărul de site, la $T^0 = 323$ K și $V^0_{[]g} = 6$ m³ N/s.

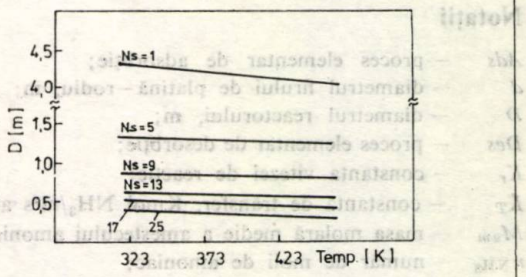


Fig. 6. Variația diametrului reactorului în funcție de temperatura inițială a amestecului NH_3 — aer, la $x^0_{NH_3} = 0{,}11$ și $V^0_{[]g} = 6$ m² N/s.

rul de ochiuri pe m² de suprafață $N_o = 1024.10^4$ și pentru un grad de transformare impus $\eta = 0{,}97$.

Pentru ceilalți parametri care intervin în modelul matematic s-a ales următorul domeniu de variație:

$$x^0_{NH_3} = 0{,}09 - 0{,}11; \qquad N_s = 1 - 30 \text{ site}$$
$$T^0 = 323 - 432\text{K}; \qquad V^0_{[]g} = 2 - 20 \text{ m}^3\text{N/s}$$

Rezultatele obținute la calculator sînt prezentate, parțial, în figurile 4—6.

Analiza diagramelor din figurile 4—6 conduce la următoarele concluzii:

— creșterea debitului de gaz de la 2 la 20 m³ N/h determină creșterea diametrului reactorului, în special la reactoarele cu număr mic de site ($N_s < 5$);

— creșterea conținutului de amoniac în amestecul amoniac—aer între 9 și 11% determină o modificare nesemnificativă a diametrului reactorului; astfel, la un debit de alimentare de 6 m³N/*s* și $T^\circ = 423$ K, creșterea concentrației amoniacului în amestec de la 10 la 11% determină scăderea diametrului reactorului de la 4,15 la 4,09 m;

— creșterea temperaturii inițiale a amestecului determină micșorarea diametrului reactorului, în mod deosebit cînd numărul de site este mic.

Concluzii

1. S-a elaborat modelul matematic al reactorului de oxidare catalitică a amoniacului pe catalizatori de platină-rodiu, în condiţiile desfăşurării procesului după modelul macrocinetic transfer amoniac prin faza gazoasă.

2. S-a elaborat schema logică pentru rezolvarea la calculator a modelului matematic. Rezultatele obţinute la calculator sînt prezentate sub formă de diagrame care reflectă dependenţa dintre diametrul reactorului, parametrii tehnologici ai procesului, numărul de site şi caracteristicile geometrice ale acestora.

3. Modelu matematic elaborat, precum şi rezultatele obţinute la calculator pot fi utilizate la analiza funcţionării şi la proiectarea reactoarelor de oxidare catalitică a amoniacului cu catalizatori din site platină—rodiu.

Notaţii

Ads — proces elementar de adsorbţie;
d — diametrul firului de platină—rodiu, m;
D — diametrul reactorului, m;
Des — proces elementar de desorbţie;
K_r — constanta vitezei de reacţie;
K_T — constanta de transfer, Kmol $NH_3/m^2s \cdot atm$;
M_{am} — masa molară medie a amestecului amoniac — aer;
n_{NH_3} — număr de moli de amoniac;
n_T — număr total de moli;
N_O — număr de ochiuri pe m^2 de sită;
N_s — număr de site;
p_{NH_3} — presiunea parţială a amoniacului, atm;
P — presiunea totală, atm;
r_{NO} — viteza procesului de oxidare a amoniacului;
S — suprafaţa de contact, m^2;
S_o^T — suprafaţa totală a orificiilor m^2;
T — temperatura, K;
T_{Ai} — proces elementar de transfer a componentului Ai;
T_m — temperatura medie a amestecului de gaze, K;
$V_{[]g}^0$ — debit de amestec amoniac — aer în condiţii normale, m^3N/s;
$V_\tau^{P,T}$ — debit de gaz în condiţii de lucru, m^3/s;
x_{NH_3} — fracţia molară a amoniacului;
τ — timpul de contact, s;
$\rho_{[]g}$ — densitatea fazei gazoase, $kg.m^3$;
μ — viscozitatea fazei gazoase, kg/m.s;
η — grad de transformare fracţii de unitate.

Indici

o — masa iniţială de reacţie
fără indice — masa de reacţie la un moment dat
[] — indice de fază.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., HAGIU, C. Tehnologia acidului azotic, Lit. I. P. Iaşi, 1970.
2. OELE, A. P. Chem. Eng. Sci., 8, nr. 1—2, 1958, p. 146.
3. ATROŞCENKO, V. I., KARGHIN, S. I. Tehnol. azotn. kisloti. Goshim. Moscova, 1962.
4. APELBAUM, L. E., TEMKIN, M. I. J. Fiz. Him., 22, nr. 2, 1948, p. 179, p. 195.
5. ZASORIN, A. P. Him. prom., nr. 6, 1975, p. 475.
6. CURIEVICI, I., UNGUREANU, ST. Bul. Inst, Polit. Iaşi, XIV (XVIII), fasc. 1—2, 1968, p. 227.
7. VIATKIN, I. L., SAVENKOV, A. S. Him. prom., nr. 10, 1979, p. 42, (618).
8. CALISTRU, C., LEONTE, C. Ind. Chem. Belge, T 32, 1967, p. 409.
9. APELBAUM, L. E., TEMKIN, M. I. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 74, nr. 5, 1950.
10. BORISOVA, R. G., HAMAHA, L. N. Him. prom., nr. 11, 1976, 844 (44).
11. HAGIU, C., CALISTRU, C. Bul. I. P. Iaşi, vol. XXIX, fasc. 1—4, 1983.
12. SAVENKOV, A. S. ş.a. Tezisi Dokl. Ukr. Resp. Konf. Fiz. Him., 12th, 1977, p. 1955.
13. OLISOV, A. V. ş.a. Him. prom., Ser. Az. Prom., nr. 1, 1981, p. 9.
14. KRIVSUNOV, V. N. şi ZELMANZOV, V. I. Him. Prom., Ser. Avtom. Him. Proizv., 1980, nr. 5, p. 1.

Intrat în redacţie: 24. XI. 1981

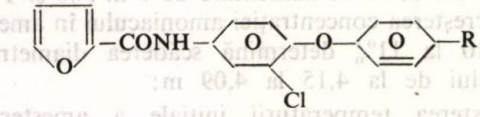
brevete

DERIVAŢI DE 1,1'-OXIBIS-(2-CLOR-4N-α-FUROIL-AMIDO-R)-BENZEN ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTORA

Brevet R.S.R. nr. 77311

Invenţia se referă la obţinerea unor derivaţi de1,1 '-oxibis-(2-clor-4N-α-furoilamido-R)-benzen şi procedeu de obţinere a acestora.

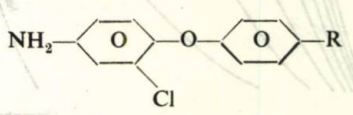
Derivaţii de 1,1'-oxibis-(2-clor-4N-α-furoil-amido-R)-benzen au formula generală I:



(I)

în care R este H, Cl, $C(CH_3)$, *terţ*-C_2H_{11} şi sînt produse solide, cu punctul de topire cuprins între 100—124,5°C.

Pentru obţinerea derivaţilor se supune reacţiei de condensare acidul α-furonic cu fenoxianiline substituite cu formula generală II:



(II)

în care R are semnificaţia de la formula I. Reacţia are loc în mediu de clorbenzen şi în prezenţă de PCl_3, la temperatura de reflux.

Inveţia prezintă avantajul obţinerii unor compuşi cu activitate biologică.

Dosar nr 99591 Int. Cl.³: CO7D 307/36
Data înregistrării: 18.12.1979 Titular: Institutul de cercetări chimico-farmaceutice—Bucureşti
Data publicării: 30.08.1981

PAUL VASILESCU
DAN V. NICOLAU

Model matematic și program de calcul pentru instalația de evaporare multiplă

C.Z.: 66.048.54.001.57

Se prezintă modelul matematic și programul de calcul pentru instalația de evaporare multiplă necesare proiectării unei instalații de concentrare a soluțiilor organice sau anorganice. Programul de calcul elaborat permite „alegerea" evaporatorului potrivit, dintr-un fișier de date tehnice ale unor evaporatoare existente în funcțiune, fiind posibilă reutilizarea proiectelor de execuție, deja existente, din lucrare rezultînd doar condițiile tehnologice de operare a instalației.

The mathematical model and the calculus programme for the multiple evaporation installation necessary to the designing of a plant for organic and inorganic solutions concentration are presented. The calculus programme elaborated allows the selection of the optimum evaporator from a file of technical data of some evaporators under operation at this moment; thus, the reusing of the projects already existing is possible, resulting only the technological conditions of operating the plant.

В настоящей работе излагаются математическая модель и программа вычисления установки многократного выпаривания, с приложением к проектированию установки концентрирования органических или неорганических растворов. Разработанная программа вычисления позволяет « выбор » подходящего выпарителя из технических данных существующих работающих выпарителей, используя существующие рабочие проекты. Необходимо определить только технологические условия работы установки.

În industria chimică, tehnologia de obținere a substanțelor organice de bază sau/și a substanțelor anorganice conțin, în numeroase procedee, o fază de concentrare avansată a soluțiilor obținute în proces, fază ce poate fi realizată în instalații de evaporare multiplă.

Proiectarea instalației de concentrare a unei soluții date este comod de realizat prin utilizarea unei instalații de evaporare multiplă existentă (caracterizată de tipul de evaporator, numărul de evaporatoare necesar și de dimensiunile geometrice — arie, număr de țevi, diametrul, lungimea și grosimea țevilor), verificată pentru soluția dată sau pentru o soluție de natură asemănătoare, aceasta rezumîndu-se doar la determinarea parametrilor de operare în condițiile proprii platformei industriale; în acest mod, se pot utiliza proiectele de execuție deja existente ale instalației de evaporare multiplă, costul de fabricație al instalației fiind cunoscut.

În această lucrare, pe baza modelului matematic al procesului de evaporare multiplă, s-a elaborat un program de calcul ce permite „alegerea" evaporatorului potrivit dintr-un fișier de date tehnice ale unor evaporatoare în funcțiune.

Ing. PAUL VASILESCU și ing. DAN V. NICOLAU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

1. Modelul matematic al evaporării multiple

Calculul evaporatoarelor cu efect multiplu se realizează prin rezolvarea unui sistem de $(4n - 1)$ ecuații (în care n este numărul de evaporatoare din instalație), prin încercări sau printr-un procedeu de iterație [1].

Sistemul de $(4n - 1)$ ecuații este alcătuit din cîte n ecuații de bilanț de materiale, bilanț termic și transfer de căldură, și din $(n - 1)$ ecuații de condiții suplimentare (relații între suprafețele de transfer, debite și presiuni pentru prizele de vapori etc.). Evaporatoarele se numerotează de la 1 la n, în sensul de circulație a vaporilor.

Pentru evaporatorul $(i + 1)$, sistemul de ecuații este următorul:

— bilanț de materiale:

$$S_i C_i = S_{i+1} C_{i+1} = (S_i - W_{i+1}) C_{i+1}, \qquad (1)$$

în care:

S_i — este debitul soluției care iese din evaporatorul i și alimentează evaporatorul $(i + 1)$, kg/s;

S_{i+1} — debitul soluției care iese din evaporatorul $(i + 1)$ kg/s;

W_{i+1} — debitul vaporilor secundari produși de evaporatorul $(i+1)$, kg/s;

C_i, C_{i+1} — concentrațiile soluțiilor din evaporatoarele i și $(i+1)$, kg/kg (datorită amestecării, pentru majoritatea evaporatoarelor se poate considera că concentrația de ieșire este practic egală cu cea din evaporator).

— bilanț termic:

$$S_i C_{s,i} t_{s,i} + W_i i_i'' = S_{i+1} C_{s.i+1} t_{s,i+1} + W_{i+1} i_{i+1}'' + W_i i_i' \quad (2)$$

sau:

$$Q_i = W_i (i_i'' - i_i') = W_i r_i = S_{i+1} C_{s,i+1} t_{s,i+1} + W_{i+1} i_{i+1}'' - S_i C_{s,i} t_{s,i} \quad (3)$$

— ecuații de transfer termic:

$$Q_i = K_i A_i (t_{ab,i} - t_{m,i+1}) \quad (4)$$

— condiția suplimentară, de egalitate a ariilor de transfer termic:

$$A_1 = A_2 = \ldots A_i = A_{i+1} = \ldots A_n = A \quad (5)$$

Prin substituirea unui termen din ecuația de bilanț termic (3), cu expresiile obținute din ecuațiile (1), (4) și (5) se obține o ecuație unică a evaporatorului $(i+1)$ ce trebuie satisfăcută:

$$S_i C_{s,i} t_{s,i} + K_i A (t_{ab,i} - t_{m,i+1}) = S_i \frac{C_i}{C_{i+1}} C_{s,i+1} t_{s,i+1} + S_i \left(1 - \frac{C_i}{C_{i+1}}\right) i_{i+1}'' \quad (6)$$

În ecuația unică (6) apar mărimi constante, cunoscute, și mărimi dependente de concentrația soluției și/sau de presiunea din evaporator. În cele ce urmează se vor explicita aceste dependențe.

Mărimile constante, cunoscute, sînt următoarele: debitul soluției ce alimentează evaporatorul $(i+1)$, S_i, concentrația acestei soluții C_i, aria de transfer termic A și temperatura de încălzire a aburului, $t_{ab.i}$.

Temperatura de fierbere a unei soluții de concentrație dată, la presiunea p se calculează prin adăugarea la temperatura de fierbere a dizolvantului pur, la presiunea p, a creșterii de temperatură datorită concentrației la presiunea p, Δt_c. Cînd se cunoaște temperatura normală de fierbere a soluției, pentru calculul lui Δt_c se poate utiliza ecuația lui Tișcenko [2]:

$$\Delta t_c = (\Delta t_c)_n \left(\frac{T}{T_n}\right)^2 \frac{r_n}{r} \quad (7)$$

în care:

(Δt_c) este creșterea de temperatură datorită concentrației la presiunea atmosferică, normală, grd;

T — temperatura absolută de fierbere a dizolvantului pur la presiunea p de fierbere, K;

T_n — temperatura absolută de fierbere a dizolvantului pur la presiunea atmosferică, K;

r_n — căldura de vaporizare a dizolvantului la presiunea atmosferică, J/kg;

r — căldura de vaporizare a dizolvantului la presiunea p de fierbere a soluției, J/kg.

Întrucît $(\Delta t_c)_n$ este funcție doar de concentrație (presiunea de fierbere fiind cea normală), se poate determina din tabele, din grafice sau din relațiile analitice obținute din datele cunoscute pe baza unei analize de regresie. Mărimile T_n și r_n sînt constante, iar T și r sînt funcție de presiunea la care se face fierberea, determinîndu-se cu ajutorul relației de tip Antoine, respectiv din tabele sau din relații de calcul obținute prin analiză de regresie.

Deci:

$$t_{s,i} = f_1(c_i, p_{i+1}), \quad (8)$$

respectiv:

$$t_{s,i+1} = f_1(c_{i+1}, p_{i+1}) \quad (8')$$

Căldurile specifice ale soluțiilor se determină cu ajutorul relației;

$$c_s = c_i c_{s,a} + (1 - c_i) c_{s,b} \quad (9)$$

întrucît căldurile specifice ale substanței dizolvate, $c_{s,a}$, și ale dizolvantului, $c_{s,b}$, sînt în funcție de temperatura de fierbere, rezultă că:

$$c_{s,i} = f_2(c_i, t_{s,i}) = f_3(c_i, p_{i+1}) \quad (10)$$

$$c_{s,i+1} = f_2(c_{i+1}, t_{s,i+1}) = f_3(c_{i+1}, p_{i+1}) \quad (10')$$

Coeficientul total de transfer termic, K_i, se calculează cu relația:

$$K_i = \frac{1}{(\alpha_c)^{-1} + \delta\lambda^{-1} + (\alpha_f)^{-1}} \quad (11)$$

Coeficientul parțial de transfer termic la condensare se calculează cu relația lui Nusselt [2]:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1}{\sqrt[4]{H(t_{ab,i} - t_{p,i})}} \quad (12)$$

în care α_1, rădăcina de ordinul patru din produsul constantelor fizice ale condensului, este funcție de $\frac{t_{ab,i} + t_{p,i}}{2}$, relație polinominală, deci:

$$\alpha_1 = f_4(t_{p1i}) \quad (13)$$

și

$$\alpha_c = f_5(t_{p1}) \quad (14)$$

în care t_{p1} este temperatura peretelui exterior al țevilor evaporatorului.

Pentru calculul coeficientului parțial de transfer termic la fierbere există multe relații de calcul [3], în care intervin proprietățile fizice ale substanței dizolvate și ale dizolvantului, precum și parametrii procesului de evaporare, ca: temperatura, presiunea, fluxul caloric, geometria evaporatorului.

În lucrare s-a utilizat, pentru evaporatoare în film descendent multitubulare și soluții apoase de glicoli, trioli, ecuația lui De Witt [4]:

$$\alpha_f = \frac{12 S_i c_{s,i,m}}{A} \quad (15)$$

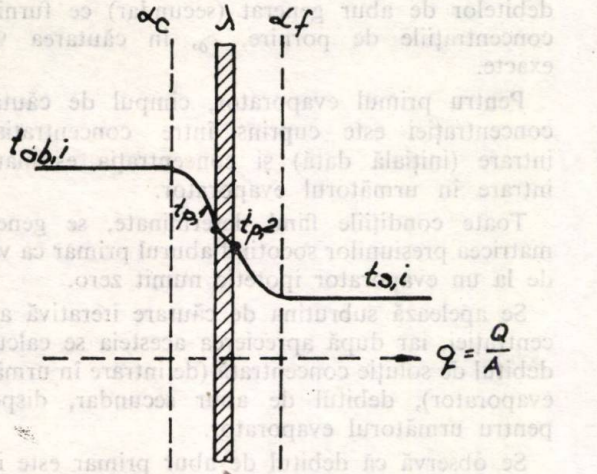
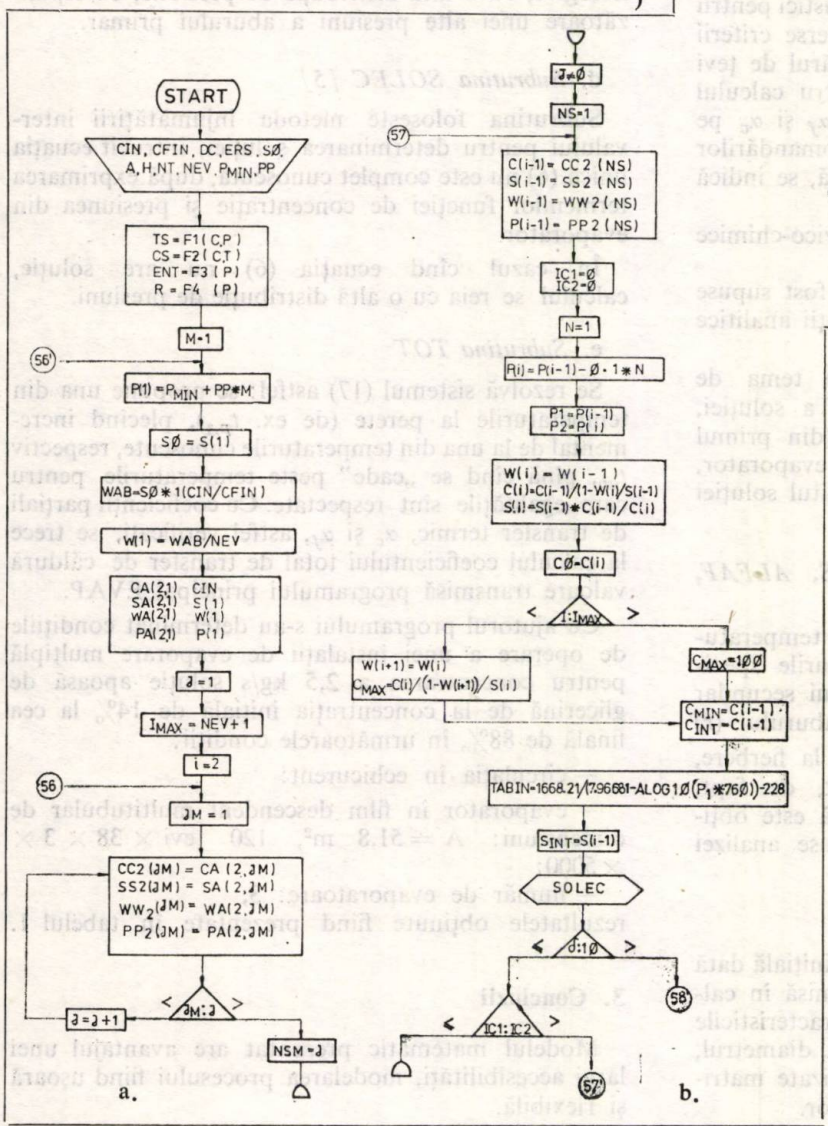


Fig. 1. Transmiterea căldurii prin convecție și conducție.

în care căldura specifică medie este în funcție de concentrație și, prin intermediul temperaturii, de presiune, rezultă că:

$$\alpha_f = f_6(c_i,\ p_{i+i}) \qquad (16)$$



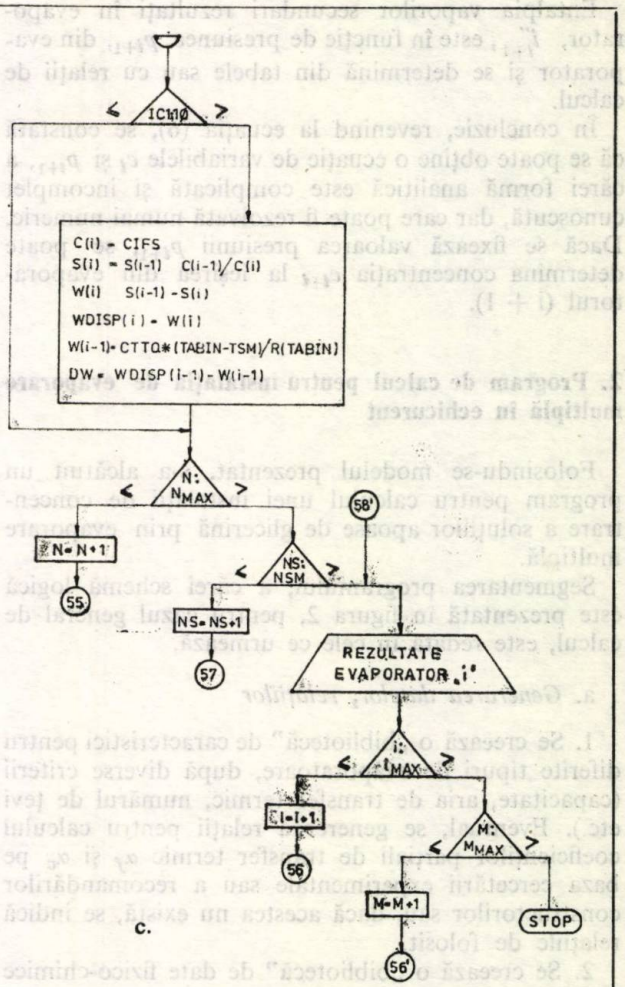


Fig. 2. Schema logică a programului principal EVAP.

Din egalitatea fluxului caloric, (fig. 1) rezultă:

$$q = \alpha_c(t_{ab,i} - t_{p,1}) =$$

$$= \frac{\lambda}{\delta}(t_{p,1} - t_{p,2}) = \alpha_f(t_{p,2} - t_{s,i}) \qquad (17)$$

în care prin eliminarea lui $t_{p,1}$ și $t_{p,2}$ și prin considerarea relațiilor (14), (15) și (11) se obține:

$$K_i = f_7(c_i, p_i + 1) \qquad (18)$$

Sistemul (17) nu se poate rezolva analitic, întrucît forma funcțiilor (14) și (15) este complicată, însă se poate rezolva numeric.

Temperatura medie în evaporatorul $(i+1)$ este:

$$t_{m,i+1} = \frac{t_{s,i} + t_{s,i+1}}{2} \qquad (19)$$

și este dependentă de concentrația și presiunea din evaporator.

Entalpia vaporilor secundari rezultați în evaporator, i''_{i+1}, este în funcție de presiunea, p_{i+1}, din evaporator și se determină din tabele sau cu relații de calcul.

În concluzie, revenind la ecuația (6), se constată că se poate obține o ecuație de variabilele c_i și p_{i+1}, a cărei formă analitică este complicată și incomplet cunoscută, dar care poate fi rezolvată numai numeric. Dacă se fixează valoarea presiunii p_{i+1}, se poate determina concentrația c_{i+i} la ieșirea din evaporatorul (i + 1).

2. Program de calcul pentru instalația de evaporare multiplă în echicurent

Folosindu-se modelul prezentat, s-a alcătuit un program pentru calculul unei instalații de concentrare a soluțiilor apoase de glicerină prin evaporare multiplă.

Segmentarea programului, a cărei schemă logică este prezentată în figura 2, pentru cazul general de calcul, este redată în cele ce urmează.

a. *Generarea datelor, relațiilor*

1. Se creează o „bibliotecă" de caracteristici pentru diferite tipuri de evaporatoare, după diverse criterii (capacitate, aria de transfer termic, numărul de țevi etc.). Eventual, se generează relații pentru calculul coeficienților parțiali de transfer termic α_f și α_c pe baza cercetării experimentale sau a recomandărilor constructorilor sau, dacă acestea nu există, se indică relațiile de folosit.

2. Se creează o „bibliotecă" de date fizico-chimice (tabele).

În această lucrare, datele necesare au fost supuse unei analize de regresie, obținîndu-se relații analitice de calcul.

3. Se implantează datele cerute prin tema de proiectare: concentrația inițială și finală a soluției, presiunea aburului de încălzire primar (din primul evaporator), presiunea minimă în ultimul evaporator, eventual numărul de evaporatoare și debitul soluției de concentrat.

b. *Subrutine de calcul uzual TS, CS, ALFAF, ALFAC, ENT, R.*

Acestea sînt rutinele care calculează temperaturile de fierbere ale soluțiilor (t_s), căldurile specifice ale soluțiilor (c_s), entalpia aburului secundar (i''_t), căldura latentă de condensare a aburului (r) și coeficienții parțiali de transfer termic la fierbere, respectiv la condensare (α_f, α_c). Ele sînt, de fapt, funcții-formulă, a căror expresie analitică este obținută din literatură sau din datele supuse analizei de regresie.

c. *Programul principal EVAP*

Se citesc datele de intrare: concentrația inițială dată și concentrația finală cerută, eroarea admisă în calcule, debitul soluției de concentrat, caracteristicile evaporatorului folosit (arie, număr de țevi, diametrul, lungimea și grosimea țevilor). Sînt inițializate matricele presiunilor, concentrațiilor și debitelor.

Se face un calcul estimativ, în ipoteza egalității debitelor de abur generat (secundar) ce furnizează concentrațiile de pornire, c_o, în căutarea valorii exacte.

Pentru primul evaporator, cîmpul de căutare a concentrației este cuprins între concentrația de intrare (inițială dată) și concentrația estimată de intrare în următorul evaporator.

Toate condițiile fiind determinate, se generează matricea presiunilor socotind aburul primar ca venind de la un evaporator ipotetic numit zero.

Se apelează subrutina de căutare iterativă a concentrației, iar după aprecierea acesteia se calculează debitul de soluție concentrată (de intrare în următorul evaporator), debitul de abur secundar, disponibil pentru următorul evaporator.

Se observă că debitul de abur primar este impus dinainte, el putînd fi determinat, după calculul concentrației, prin corelarea relațiilor (3) și (4), în cazul evaporatoarelor următoare fiind comparat cu cel disponibil.

Calculul se repetă pînă la ultimul evaporator, concentrația finală obținută fiind comparată cu cea cerută, și apoi se trece la calculul unei noi soluții tehnologice, cu o altă distribuție de presiune, corespunzătoare unei alte presiuni a aburului primar.

d. *Subrutina SOLEC [5]*

Subrutina folosește metoda înjumătățirii intervalului pentru determinarea soluției, întrucît ecuația unică (6) nu este complet cunoscută, după exprimarea termenilor funcției de concentrație și presiunea din evaporator.

În cazul cînd ecuația (6) nu are soluție, calculul se reia cu o altă distribuție de presiuni.

e. *Subrutina TOT*

Se rezolvă sistemul (17) astfel: se propune una din temperaturile la perete (de ex. $t_{p,1}$), plecînd incremental de la una din temperaturile cunoscute, respectiv t_{ab}, pînă cînd se „cade" peste temperaturile pentru care egalitățile sînt respectate. Cu coeficienții parțiali de transfer termic, α_c și α_f, astfel verificați, se trece la calculul coeficientului total de transfer de căldură valoare transmisă programului principal EVAP.

Cu ajutorul programului s-au determinat condițiile de operare a unei instalații de evaporare multiplă pentru concentrarea a 2,5 kg/s soluție apoasă de glicerină de la concentrația inițială de 14% la cea finală de 88%, în următoarele condiții:

— circulația în echicurent:

— evaporator în film descendent multitubular de dimensiuni: A = 51,8 m², 120 țevi × 38 × 3 × × 5000;

— număr de evaporatoare: 3,

rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 1.

3. Concluzii

Modelul matematic prezentat are avantajul unei largi accesibilități, modelarea procesului fiind ușoară și flexibilă.

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE

Nr. evapor.	Soluție		Abur primar,				Coeficient total de transfer termic. W/m² grd.
	conc. intrare, %	conc. ieșire, %	temp. medie, °C	debit, kg/s	presiune, at	temp., °C	
1	14	19,45	169,08	1,38	15	198,66	1 799
2	19,45	31,86	137,48	1,02	7,5	168,16	1 328
3*	31,86	88	82,2	0,98	3,25	136,71	739,88

* Presiunea în ultimul evaporator: 0,5 at.

Programul elaborat pe baza modelului matematic, în varianta prezentată, poate „verifica" funcționarea unei baterii de evaporatoare existentă pentru un proces de concentrare a soluțiilor.

Programul de calcul elaborat este comod de aplicat în faza de proiectare a unei instalații de concentrare, acesta rezumîndu-se la determinarea condițiilor de operare (distribuția de presiuni pe evaporatoare), în funcție de calitatea (presiunea) aburului primar existent pe platforma industrială, și la reutilizarea unor proiecte de evaporatoare deja existente.

NOTAȚII

A — suprafața de transfer termic, m²;
C — concentrația soluției, % (kg/kg);
c_s — căldura specifică a soluției, J/kg grd;
H — lungimea țevilor evaporatorului, m;
i' — entalpia condensului, J/kg;
i'' — entalpia aburului, J/kg;
K — coeficientul total de transfer termic, W/m²grd;
Q — debitul caloric transmis în evaportator, W;
r — căldura latentă de vaporizare (condensare), J/kg;
S — debitul soluției, kg/s;
t_{ab} — tempetatura aburului de încălzire, °C;
t_m — temperatura medie a soluției în evaporator, °C;
t_s — temperatura de fierbere a soluției, °C;
W — debitul de abur, kg/s;
α_c — coeficient parțial de transfer termic la condensarea vaporilor, W/m²grd;
α_f — coeficient parțial de transfer termic la fierberea soluției, W/m²;
δ — grosimea peretelui țevilor evaporatorului, m;
λ — conductivitatea termică a peretelui țevilor, W/m grd.

Bibliografie

1. BRATU, EM. A. Operații și utilaje în industria chimică, II, Ed. Tehnică, București, 1970.
2. FLOAREA, O., SMIGELSCHI, O., Calcule de operații și utilaje în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1966.
3. FLOAREA, O., JINESCU, G. I., BALABAN, C., VASILESCU, P., DIMA. R., Operații și utilaje în industria chimică. Probleme, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.
4. WITT, F. R., B.E.C., 11, nr. 12, 1966, p. 1523.
5. SMIGELSCHI, O., WOINAROSCHI, A., Optimizarea proceselor în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1978.

Intrat în redacție: 21.IV.1983

INHIBITORII DE COROZIUNE DE TIPUL "ANTICOR"

Secția de cercetare ICECHIM-Brazi a elaborat și testat în instalațiile din rafinărie și petrochimie următorii inhibitori de coroziune: ANTICOR C_2, ANTICOR N_2 și ANTICOR N_{10}.

1. ANTICOR C_2 este un inhibitor cu acțiune anticorosivă și antidepunere pentru echipamentele metalice din instalațiile de distilare atmosferică a țițeiului, fiind un produs pe bază de complecși cuproamoniacali și agenți tensioactivi de suprafață. Acționează printr-un mecanism de diminuare a agresivității mediului corosiv față de metal.

Inhibitorul se dozează în conducta de țiței desalinat, în cantitate de 8—12 p.p.m., la 5—6 m de punctul de injecție cu soluție de NaOH. Se recomandă ca soda să fie injectată sub formă de soluție 2—3% și ANTICOR C_2 sub formă de soluție 5—10% pentru a asigura o dispersare bună de fluxul de țiței.

2. ANTICOR N_2 este un inhibitor de coroziune cu acțiune neutralizantă, solubil în apă, utilizat la vîrful coloanei de distilare în vid.

La prelucrarea țițeiurilor sulfuroase și cu conținut ridicat de săruri dacă nu se asigură neutralizarea acidității de la vîrful coloanei D.A. cu ajutorul ANTICOR C_2 și soluției NaOH, atunci se poate introduce inhibitorul ANTICOR N_2 înainte de inhibitorul filmant IC_1.

3. ANTICOR N_{10} este un inhibitor de coroziune utilizat pentru protecția părții de vîrf și a sistemului de condensare a coloanelor de depropanizare, la instalațiile de alchilare a benzenului și fenolului (alchilfenol și izopropilbenzen). El acționează prin neutralizarea acidității și formării unui film de protecție pe suprafața metalului. ANTICOR N_{10} este un amestec sinergetic de tenside cationice de tip aminic și polietoxilate, fiind solubil în hidrocarburi și dispersabil în apă.

Se pot procura acești inhibitori pe bază de comandă fermă la ICECHIM — Secția de cercetare—Brazi.

LAURA CHELMU
CAMELIA CRĂCIUN
GHEORGHE CIUCĂ

Utilizarea metodei gaz-cromatografice pentru determinarea conţinutului de ftalidă şi anhidridă maleică din anhidrida ftalică

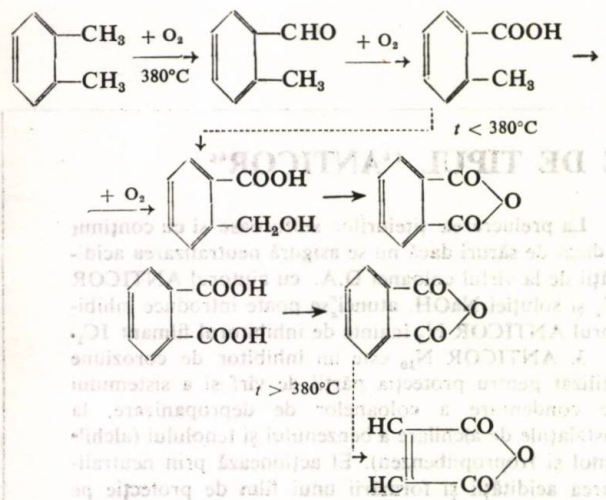
C.Z. 543.544:547.584:547.462.3—312

Se prezintă o metodă de separare prin gaz-cromatografie a impurităţilor din anhidrida ftalică, cu aparatură simplă şi modul de evaluare a conţinutului de anhidridă maleică şi ftalide, cu un studiu al repetabilităţii determinărilor şi al erorii relative. Metoda se foloseşte pentru stabilirea regimului optim de temperatură a reactoarelor de obţinerea anhidridei ftalice prin oxidarea catalitică a o-xilenului

A method of separation by gas-chromatography of impurities from phthalic anhydride with conventional apparata is presented along with the way of evaluating the content of maleic anhydride and phthalides and a study of the repeatibility of the determinations and of the relative error. The method is used to establish the optimum temperature regime of the reactors for obtaining phthalic anhydride by the catalytic oxidation of o-xilene.

Описывается газ-хроматографический метод разделения примесей из фталевого ангидрида с применением непретенциозной аппаратуры. Приводится также способ оценки содержания малеинового ангидрида и фталидов. Были изучены воспроизводимость определения и относительная погрешность. Метод применяется для установления оптимального температурного режима реакторов получения фталевого ангидрида путём каталитического окисления о-ксилола.

Obţinerea pe cale industrială a anhidridei ftalice prin oxidarea catalitică selectivă a *o*-xilenului, în condiţii de temperatură 380—400°C se poate prezenta prin reacţiile:



În condiţii optime, produsele secundare de reacţie, anhidridă maleică ftalidă, acid-*o*-ftalic se găsesc în cantităţi mici cuprinse între 0,1—0,2%. Acizii formaţi şi anhidrida maleică se pot determina cu metodele de analiză clasice.

Ftalida, un produs de suboxidare a devenit o problemă, fiind foarte greu de determinat cu metode clasice şi destul de dificil de separat gaz-cromatografic, prin faptul că are structura chimică şi temperatura de fierbere apropiată cu anhidrida ftalică.

Literatura de specialitate gaz-cromatografică indică analiza acestor produse sub formă de metilesteri. Firma constructoare a instalaţiei de obţinere a anhidridei ftalice a indicat, de asemenea, metoda de determinare prin gaz-cromatografie a produsului esterificat la metilester cu trifluorură de bor — metanol, metodă de derivatizare cunoscută, care implică un volum foarte mare de muncă, reactivi, trasare de curbe de etalonare şi păstrarea condiţiilor de lucru perfect identice. Faza staţionară recomandată a fost SF 96 Fluid Silicon şi anume metil — vinil — silicon.

S-au făcut analize pentru determinarea ftalidei din anhidrida ftalică prin această metodă, cu produsul esterificat şi neesterificat. Diferenţe mari la eluţia ftalidei de anhidridă ftalică nu au fost, iar distanţele relative de reţinere prezintă diferenţe nesemnificative, 1,00 şi 1,095 indicînd o rezoluţie în separare mică.

S-a studiat metoda pentru determinarea conţinutului de ftalidă în anhidrida ftalică prin mai multe investigaţii, ţinînd seama de următoarele:

Ing. LAURA CHELMU, ing. CAMELIA CRĂCIUN, ing. GHEORGHE CIUCĂ, Centrala Industrială de Rafinării şi Petrochimie — Ploieşti.

— să se poată folosi aparatura gaz-cromatografică din dotare, importată din R.D.G. şi R.S.C., avînd o caracteristica de folosire corespunzătoare: termostat al coloanelor, programator de temperatură şi detector de ionizare [2];

— să se folosească coloanele pentru separare ale aparaturii respective;

— să se folosească faza staţionară utilizată în laboratoarele Combinatului Petrochimic-Brazi.

În acest scop, ca fază staţionară s-a ales un cauciuc metilsiliconic SE 30 (100% methyl) recomandat pentru separarea seriilor omoloage ale diferitelor clase de compuşi derivaţi din hidrocarburi aromatice, alcooli, esteri [3].

Valoarea constantelor Mc Reynold's arată că SE 30 este slab polar, eluţia componenţilor are loc în ordinea punctelor de fierbere, cu vîrfuri aproximativ simetrice şi domeniul de temperatură 30—350°C, ceea ce asigură un curent de fond total, minim pentru detectorii de ionizare cu flacără de hidrogen [4].

Partea experimentală

Analiza calitativă

S-a preparat un amestec sintetic cu substanţe de studiat în stare pură, şi anume:

— anhidridă maleică
— *m*-crezol (standard intern)
— aldehidă benzoică
— acid benzoic
— acid *o*-toluic
— anhidridă ftalică
— ftalidă.

S-a folosit un gaz-cromatograf din R.D.G. Cromatron 18.3.4, dotat cu detector de ionizare şi două coloane de separare şi programator de temperatură, în următoarele condiţii de lucru:
Dimensiunile coloanelor: 1,6 m, ⌀i 3 mm, oţel inox;
Faza staţionară: 7% SE 30 pe Chromosorb W-AW cu granulaţie 0,17—14 mm;
Detector: dublu FID;
Debit gaz purtător (azot): 23 ml/min
Temperatura de lucru: 100—220°C, $r = 8$°C/min.;
Temperatură vaporizator: 290°C;
Viteza hîrtiei: 10 mm/min.;
Durata analizei: 20 min.;
Volumul probei, în soluţie: 1:3 metiletilcetonă: 5 μl.

Volumul de probă se poate lua fie din topitură cu o microseringă pentru probe solide, fie din proba solvită în metiletilcetonă la cald 80°C, cu o microseringă de 50 μl.

În figura 1 se poate urmări ordinea de eluţie a componenţilor, distanţele de reţinere d_R şi forma vîrfurilor.

Ţinînd seama de faptul că ftalida eluează după anhidrida ftalică, diferenţele distanţelor de reţinere este de 0,95 cm, indicînd o rezoluţie bună, conform calculelor:

$$R = \frac{2(dRx_2 - dRx_1)}{Bx_1 + Bx_2} = \frac{2\,(10{,}00-9{,}05)}{0{,}78+0{,}75} = 1{,}24$$

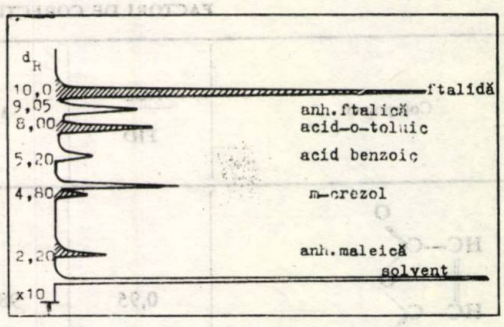


Fig. 1. Analiza calitativă. Gaz cromatograf R.D.G. Chromatron 18.3.4. Coloană: 1,8 m, ⌀i 3 mm, oţel inox. Fază staţionară 7% SE 30 pe chromosorb W—AW/0,15—0,18 mm. Detector: dublu FID (att. X10). Temperatura coloanelor 100—220°C, $r = 8$°C/min. Temperatura vaporizator: 290°C. Temperatura în detector: 220°C. Viteza hîrtiei: 10 mm/min. Durata analizei: 20 min. Volumul probei în soluţie: 1:3 metiletilcetonă, 5 μl.

Rezultatele practice indică că rezoluţii cu valoare peste unu, au un grad de separare de peste 99%.

Analiza cantitativă

Pentru determinarea cantitativă s-a aplicat metoda de calcul cu standard intern, folosită în cazul cînd trebuie să se determine numai unul din cei doi componenţi dintr-un produs, cu puritate ridicată [5].

S-a ales ca standard intern *m*-crezol, care din stadiul calitativ nu se suprapune cu nici un component posibil ce ar putea exista în anhidrida ftalică.

Avantajele metodei de calcul se cunosc:

— măreşte precizia determinării deoarece se iau în analiză cantităţi cunoscute în valoare absolută de anhidridă ftalică şi *m*-crezol. Valoarea standardului intern se poate lua în concentraţii aproximativ egale cu ale impurităţii ce se determină;

— nu necesită reproducerea perfectă a volumului de probă şi a condiţiilor de lucru pe gaz-cromatograf. În acest scop se foloseşte următorul calcul: se calculează cantitatea de *m*-crezol:

$$100 \cdot \frac{gi}{G + gi} = \%\ \text{masă}\ m\text{-crezol}$$

unde:

gi este *m*-crezol cîntărit, g;
G — cantitatea de anhidridă ftalică.

Concentraţia ftalidei determinate se calculează cu relaţia:

$$\%\ \text{ftalidă} = \frac{\%\ m\text{-}Cr \times A_F \times f_F}{A\ m\text{-}Cr}$$

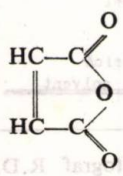
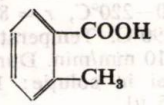
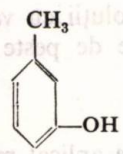
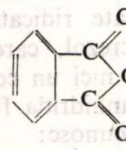
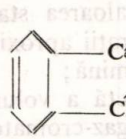
unde:

A_F este aria ftalidei;
f_F — factorul de corecţie;
$A\ m\text{-}Cr$ — aria *m*-crezolului.

Pentru calcul procente masă trebuie să se folosească factorii de corecţie ponderali, care de fapt exprimă contribuţia de ionizare a atomilor de carbon

Tabelul 1

FACTORI DE CORECȚIE PONDERALI TEORETICI DETECTOR FID

Component	$\frac{NCE}{FID}$	M_i	$RMR_i = \frac{NCE}{M_i}$	$f_{Mi} = \frac{1}{EMR_i}$	Factori relativi de corecție teoretic	Temp. fierbere, °C
 anh. maleică	0,95	98	0,009	111,11	6,00	196
 acid *o*-toluic	5,50	136	0,048	20,03	1,10	259
 *m* — crezol	6,00	108,1	0,055	18,18	1,00	209
 anh. ftalică	4,50	148	0,030	23,33	1,83	284
 ftalidă	4,75	134	0,035	28,57	1,57	290

din molecula substanței respective. Astfel s-au calculat factorii de corecție ponderali teoretici ai componenților interesați, prezentați în tabelul 1.

Factorii relativi de corecție, exprimați s-au raportat la standardul intern *m*-crezol. Pentru ftalidă s-a obținut teoretic factorul 1,57, iar practic 1,63.

S-a folosit factorul 1,63 obținut practic, deoarece suprafața ftalidei eluează pe coada vîrfului de anhidridă ftalică.

S-au făcut amestecuri sintetice pentru a verifica factorul de corecție obținut practic și pentru a studia acuratețea și precizia metodei, cît și repetabilitatea unei determinări, cum sînt prezentate în tabelul 2; concentrațiile sînt cuprinse între 0,184—0,600% ftalidă introduse în anhidrida ftalică de înaltă puritate cu un conținut de ftalidă mai mic de 0,002% determinată de analiză.

Rezultatele determinărilor cantitative s-au executat pe un gaz-cromatograf importat din R.S.C. tip Chrom 4 cu dublu detector de ionizare folosind coloanele aparatului din sticlă de 2,4 m øi 3 mm, în următoarele condiții de lucru:

Faza staționară: 7% SE 30 pe Chromosorb W—AW cu granulație 60—80 mesh, 0—24—0,17 mm
Temperatura de lucru: 140°C—200°C programat $r = 6°C/min$
Temperatură vaporizator: 180°C
Viteza hîrtiei: 5 mm/min.
Atenuarea: × 100
Durata analizei: 25 min
Volumul probei în soluție: 1:3 metiletilcetonă 5 μl
Detector: dublu detector de ionizare.

Cromatograma din figura 2 este executată dintr-o probă obținută din fabricație, cu un conținut de ftalidă de 0,291% și indică o separare bună, în condițiile de lucru alese.

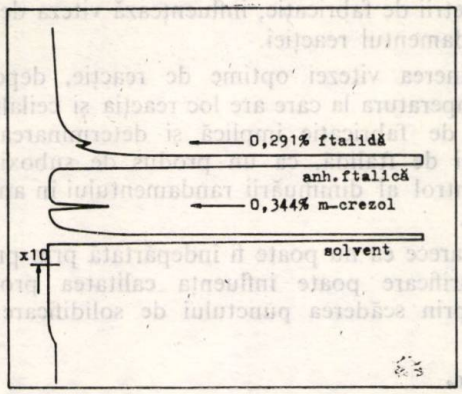


Fig. 2. Analiza cantitativă. Gaz cromatograf R.S.C. CROM 4/FID. Coloană 2,4 m, øi 3 mm, sticlă, fază staționară: 7% SE 30 pe chromosorb W—AW/0,18—0,25 mm. Detector: dublu FID (att.x100). Temperatură coloană: 140—200°C, r = 6°C/min. Temperatura vaporizator: 180°C. Temperatură detector: 220°C. Viteza hîrtiei = 5 mm/min. Durata analizei: 20 min. Volumul probei în soluție 1:3 MEC, 5 µl.

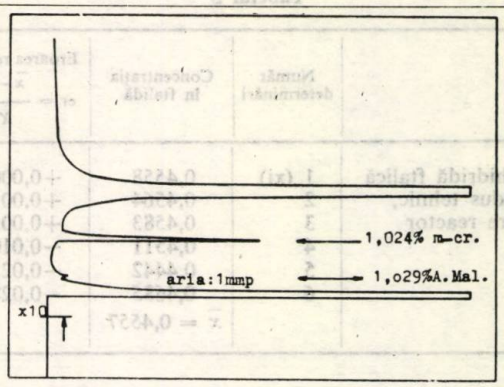


Fig. 3. Analiza cantitativă a anhidridei maleice în anhidrida ftalică — amestec sintetic.

În tabelul 2 se pot observa diferențele obținute din analiză față de cele luate în analiză prin cîntărire, cît și studiul repetabilității metodei, care indică starea de menținere a omogenității soluției (ținînd seama că solvirea probei de analizat se face la 80°C).

Cromatograma pentru anhidridă maleică prezentată în figura 3 indică un răspuns foarte mic, cu detectorul de ionizare cu flacără de hidrogen 1 mm² pentru 1% anhidridă maleică. Aceasta este confirmată prin valoarea factorului ponderal de corecție, indicînd că randamentul de ionizare al unei molecule de anhidridă maleică este de 6 ori mai mare decît al unei molecule de *m*-crezol (tabelul 1).

Etaloanele s-au preparat cu reactivi obținuți din import:

- *m*-crezol p.a.;
- anhidridă maleică, produs cristalizat;
- anhidridă ftalică, produs cristalizat;
- acid benzoic p.a.;
- ftalidă pură 95%;
- acid ortotoluic, produs cristalizat.

Rezultate și discuții

S-a studiat eroarea relativă a determinărilor ținînd seamă că solvirea anhidridei ftalice cu metiletilcetonă în raport: 1:3 se face la o temperatură de 80°C, s-a studiat eroarea relativă a determinărilor

Tabelul 2

AMESTECURI SINTETICE PENTRU VERIFICAREA METODEI DE ANALIZĂ A FTALIDEI DIN ANHIDRIDA FTALICĂ

	Masa de substanță luată în analiză			Concentrat în amestec $\% = \frac{gi}{G + gi}$		Concentrația ftalidei $\% = \frac{\% \, m\text{-Cr} \times A \times f}{A \; m\text{-Cr.}}$	Diferențe obținute în analiză, %	Repetabilitate
	anhidridă ftalică	ftalidă	*m*-crezol	ftalidă	*m*-crezol			
1	2,0101	0,0037	0,0072	0,184	0,358	0,178	−0,006	0,178
2	2,0172	0,0430	0,0066	0,210	0,327	0,219	+0,009	0,195 0,219
3	2,0121	0,0046	0,0058	0,228	0,288	0,231	+0,003	0,210 0,231
4	2,0000	0,0056	0,0058	0,295	0,290	0,274	−0,021	0,216 0,274
5	2,0000	0,0059	0,0066	0,295	0,290	0,307	+0,012	0,274 —
6	2,0029	0,0081	0,0065	0,404	0,324	0,371	−0,033	0,371
7	2,0009	0,0080	0,0111	0,399	0,550	0,374	−0,025	0,358 0,374
8	2,0026	0,0082	0,0111	0,409	0,554	0,439	+0,030	0,375 —
9	2,0035	0,0121	0,0119	0,604	0,534	0,589	−0,015	—
10	2,0027	0,0120	0,0123	0,600	0,614	0,587	−0,013	0,616 0,587 0,622

Tabelul 3

	Număr determinări	Concentrația în ftalidă	Eroarea relativă $er = \frac{\bar{x} - x_i}{\bar{x}}$
Anhidridă ftalică produs tehnic, ieşire reactor	1 (xi)	0,4558	+0,0002
	2	0,4564	+0,0015
	3	0,4583	+0,0057
	4	0,4511	−0,0100
	5	0,4442	−0,0252
	6	0,4685	−0,0280
		$\bar{x} = 0,4557$	

prezentate în tabelul 3. Se constată că două determinări din acelaşi produs, se pot executa în vederea unei verificări, fără a pune în pericol exactitatea determinării [6].

Concluzii

Obţinerea anhidridei ftalice prin oxidarea catalitică a *o*-xilenului este un proces cu reacţii puternice exoterme. Menţinerea reacţiei de oxidare la o temperatură aproximativ constantă stabilită prin parametrii de fabricaţie, influenţează viteza de reacţie şi randamentul reacţiei.

Obţinerea vitezei optime de reacţie, dependentă de temperatura la care are loc reacţia şi ceilalţi parametri de fabricaţie implică şi determinarea conţinutului de ftalidă, ca un produs de suboxidare şi de control al diminuării randamentului în anhidridă ftalică.

Deoarece ea nu poate fi îndepărtată prin procesele de purificare poate influenţa calitatea produsului finit, prin scăderea punctului de solidificare.

Bibliografie

1. HOGAN, J. M., ENGEL, R. A., Analitical Chemistry **42**, nr. 2, 1970 p. 249.
2. GRANT, D. W., CLARKE, A., Analitical Chemistry, **43**, nr. 14, 1971, p. 1951.
3. KOŢOV, N., F. Îndreptar de cromatografie a gazelor. Ed. Tehnică, 1980.
4. PURNELL, H., Gas Chromatography, John Wiley, 1962, p. 301.
5. * * * Standard ISO — 2718/1974 (F)
6. CEAUŞESCU, D., Tratarea statistică a datelor chimico-analitice, Ed. Tehnică, 1973, p. 41.

Intrat în redacţie: 2. IV. 1982

recenzii

E. A. BEKTUROV, R. E. LEGKUNEC: **Asocierea polimerilor cu molecule mici.** Ed. Nauka, R. S. S. Kazahă, Alma-Ata, 1983, 208 p.

Prin asocierea polimerilor cu substanţe nemacromoleculare, respectiv, cu molecule mici, se pot forma combinaţii moleculare şi complecşi stabili, ale căror proprietăţi fizico-chimice uneori diferă considerabil de acelea ale compuşilor iniţiali. Forţele care duc la astfel de asocieri pot fi de natură diferită, ca forţe Van-der-Waals, legături de hidrogen, interacţiuni electrostatice. Produsele formate în acest mod sînt foarte răspîndite în natură şi în cadrul unor procese de interes economic şi, de aceea, studiul lor prezintă un deosebit interes ştiinţific şi practic. Lucrarea recenzată este consacrată acestei probleme şi reprezintă sinteza datelor recente de literatură, fiind prelucrate peste 600 de lucrări publicate.

Cartea se compune din trei capitole. Capitolul I este întitulat „Complecşi ai polielectroliţilor cu agenţi activi de suprafaţă şi cu coloranţi". Polielectroliţii şi polimerii solubili în apă au proprietăţi specifice care prezintă importanţă practică: sînt capabili să interacţioneze cu particule şi suprafeţe încărcate electric, să se absoarbă pe particule neîncărcate, conferindu-le sarcini electrice şi sînt stabili faţă de agenţi chimici şi biologici. Legat de aceste însuşiri, în lucrare se tratează şi influenţa detergenţilor şi a coloranţilor asupra conformaţiei şi a proprietăţilor polipeptidelor sintetice în soluţii apoase. Majoritatea lucrărilor privind formarea de complecşi cu compuşi nemacromoleculari s-au efectuat pe acei polimeri, solubili în apă, care sînt cel mai bine cunoscuţi, şi anume, pentru alcoolul polivinilic, poliacrilamida, polivinilpirolidona şi polioxietilena.

Interesul de care se bucură polielectroliţii se explică şi prin faptul că din această categorie de substanţe fac parte proteinele şi acizii nucleici. Studiul reacţiilor polielectroliţilor sintetici menţionaţi, permite o aproximare, prin modelare, a proceselor ce se petrec în sistemele biologice complexe cu macromoleculele specifice acestora.

Capitolul I este împărţit în două părţi. Partea 1 este consacrată formării de complecşi ai electroliţilor polimeri cu detergenţi, cuprinzînd paragrafele: „Interacţiunea polipeptidelor sintetice cu agenţi activi de suprafaţă" şi „Asocierea polielectroliţilor sintetici cu agenţi activi de suprafaţă". Partea a 2-a — în care autorii se ocupă de legarea coloranţilor de polielectroliţi — cuprinde paragrafele „Interacţiunea poliionilor sintetici cu coloranţi" şi „Asocierea coloranţilor cu poliaminoacizi".

Capitolul 2, întitulat„ Interacţiunea polimerilor neionogeni cu agenţi activi de suprafaţă şi coloranţi" se compune din două părţi, şi anume: partea 1 — „Complecşi ai macromoleculelor neionogene cu detergenţi" şi partea a 2-a — „Legarea coloranţilor de combinaţii macromoleculare neionogene". În acest capitol, se descrie modul de formare a legăturilor specifice dintre polimerii neionogeni hidrofili şi substanţe active de suprafaţă sau coloranţi, modificările de structură ce au loc în soluţiile respective şi modificările spectrale ce se datorează agregării moleculelor de coloranţi în prezenţa polimerilor.

Capitolul al 3-lea este întitulat „Interacţiunea polimerilor cu diferite combinaţii cu molecule mici" şi cuprinde partea 1 — „Legarea moleculelor mici de către polielectroliţi" şi partea a 2-a — „Asocierea polimerilor neionici cu compuşi cu molecule mici". În acest capitol, este descrisă asocierea alcoolilor, fenolilor şi a altor compuşi cu produse macromoleculare neionice şi cu polielectroliţii. Se analizează proprietăţile complecşilor moleculari ai polietilenei şi polietilenoxidului cu urea şi tiourea, ai polietilenglicolului cu rezorcina şi clorura de mercur, ai alcoolului polivinilic cu borax şi alte sisteme similare. S-a acordat o atenţie deosebită rezultatelor cercetării sistemelor menţionate cu ajutorul metodelor moderne, ca RMN, rezonanţă paramagnetică electronică, spectroscopie în IR şi UV.

În încheiere, autorii analizează unele probleme generale cu privire la obţinerea şi cercetarea sistemelor polimeri—substanţe cu molecule mici.

În concluzie, volumul recenzat cuprinde principalele rezultate, teoretice şi experimentale, obţinute în domeniul sintezei şi al studiului proprietăţilor fizico-chimice ale complecşilor polimer—compus cu moleculă mică. Datorită acestui lucru, cartea prezintă o utilitate neîndoielnică pentru numeroşi specialişti din ţara noastră — din industrie, cercetare şi învăţămînt — care lucrează în domeniul vast şi important al macromoleculelor, ca şi a proceselor unde interacţiunea acestora cu molecule mici joacă un rol important, cum ar fi spălarea sau vopsirea ţesăturilor, prevenirea eroziunii solului, mărirea eficacităţii de extracţie a ţiţeiului şi multe altele.

TAMARA AMBRUŞ

DUMITRU MOGA
GABRIELA BOGDAN

Combaterea degajărilor de pulberi la fabricarea cărămizilor refractare

C.Z.: 691.421:628.51

Se prezintă cauzele care duc la poluarea mediului de lucru cu pulberi de cuarţ, în procesul tehnologic de obţinere a cărămizilor refractare, şi unele măsuri de combatere a degajărilor de pulberi. De asemenea, se prezintă gradul de poluare a mediului de lucru în diferite faze ale procesului tehnologic, precum şi rezultatele obţinute în urma aplicării unor măsuri locale de combatere a acestei poluări.

The main factors leading to the pollution of the working environment with quartz powders during the technological process of refractory bricks manufacturing are described as well as some measures of fighting the powders emissions. The degree of pollution of the working environment at different steps of the technological process as well as the results obtained by applying some local measures of pollution fighting are presented.

Работа описывает причины загрязнения рабочей среды кварцевой пылью в производстве огнеупорных кирпичей и некоторые меры борьбы с пылевыделением. Представлена степень загрязнения рабочей среды по различным стадиям производства, а также результаты, полученные после принятия некоторых локальных мер борьбы против загрязнения.

Principalul poluant în industria refractarelor îl constituie praful cuarţos cu un conţinut ridicat de bioxid de siliciu liber, care se degajă în toate fazele procesului tehnologic.

Cuarţita, materia primă de bază, care se prezintă sub formă de bulgări cu dimensiunile cuprinse între 200 şi 300 mm, este trecută printr-o serie de utilaje de sfărîmare şi măcinare pînă la obţinerea unor fracţiuni granulometrice cuprinse între 4 şi 0,09 mm. Utilajele de bază folosite în acest scop sînt concasoarele cu fălci, concasoarele giratorice şi morile cu bile. Transportul cuarţitei granulate între diferitele utilaje din fluxul tehnologic se realizează cu ajutorul benzilor transportoare, al elevatoarelor, cu cupe, al tuburilor vibratoare. Cuarţita măcinată este sortată pe fracţiuni granulometrice şi însilozată. Alte materii prime utilizate ca lianţi în procesul tehnologic de fabricare a cărămizilor refractare sînt varul şi moliftanul.

Materiile prime sînt dozate gravimetric sau volumetric şi amestecate cu apă, pentru obţinerea unei paste, din care se fasonează cărămizile prin procedee mecanice sau manuale. După uscare, produsele fasonate sînt arse în cuptoare la temperatura de 1410—1420°C, sortate şi ambalate.

Ing. DUMITRU MOGA şi biolog. GABRIELA BOGDAN, Întreprinderea de Produse Refractare „9 Mai" — Turda.

Toate fazele procesului tehnologic enumerate constituie surse de degajare a prafului cuarţos, atît în mediul de lucru, cît şi în mediul exterior.

Avînd în vedere pericolul pe care îl prezintă praful cuarţos, prin producerea îmbolnăvirilor profesionale de silicoză, în locurile de muncă, unde concentraţia acestuia depăşeşte concentraţia maximă admisă de normele republicane de protecţia muncii, se impune luarea unor măsuri pentru reducerea gradului de poluare, atît al mediului de lucru, cît şi al mediului înconjurător.

Aceste măsuri se pot clasifica în două grupe mari, şi anume:

— măsuri pentru prevenirea formării şi degajării prafului din fluxul tehnologic;

— măsuri pentru combaterea prafului degajat în mod inevitabil în mediul de lucru şi în mediul înconjurător.

Alegerea şi aplicarea măsurilor de combatere a poluării sînt în funcţie de o serie de considerente, ca: eficienţa măsurii, modul în care aceasta frînează productivitatea, determină creşterea ei sau produce alte perturbări în procesul tehnologic, valoarea investiţiilor pentru aplicare, nivelul cheltuielilor pentru exploatare şi întreţinere, creşterea preţului de cost pe tona de produs, prin introducerea măsurii, eficienţa socială, prin prevenirea îmbolnăvirilor profesionale, raportată la numărul muncitorilor care bene-

ficiază de condiţii îmbunătăţite de muncă, prin aplicarea măsurilor etc.

Pe lîngă procedeele clasice cunoscute de combatere a degajărilor de praf prin carcasarea utilajelor generatoare de pulberi şi punerea lor sub depresiune, captarea aerului cu praf şi epurarea lui în instalaţii de tip hidrociclon, ciclon, filtre cu saci, electrofiltre etc, literatura de specialitate citează o serie de procedee de combatere a pulberilor degajate în mediul de lucru.

Dintre acestea, o metodă puţin costisitoare şi uşor de aplicat este umectarea pulberilor cu diferite lichide [1]. În acest sens sînt prezentate rezultatele studiilor de laborator şi experimentale pentru stabilirea eficienţei diferiţilor agenţi de udare în lupta contra pulberilor. Este evidenţiat rolul agenţilor tensioactivi, recomandîndu-se detergenţii de tip neionic şi anionic în concentraţie de 0,01—0,1%, faţă de faza lichidă, cloruri de sodiu şi magneziu în concentraţie de 10—100 p.p.m., sulfosuccinat de sodiu 4,5% în apă, laurilsulfonat de sodiu, perborat de sodiu, carboximetilceluloză, anumiţi compuşi polioxietilenici etc. Prin aplicarea acestor procedee de umezire concentraţiile de praf se reduc cu 30—40%.

Odată cu utilizarea procedeelor de umezire s-a studiat influenţa agenţilor tensioactivi asupra acţiunii patogenice a prafului de cuarţ [2].

Din experimentările efectuate pe animale rezultă că sînt de preferat agenţii tensioactivi de tip neionic (esteri ai acizilor graşi cu alcooli şi polialcooli, produse polietoxilate, produse de condensare a acizilor graşi cu aminoalcoolii) sau agenţii tensioactivi de tip anionic (agenţi anionici carboxilaţi, uleiuri şi grăsimi sulfonate, alcooli sulfonaţi, alchilarilsulfonaţi din petrol, produse polietoxilate sulfatate etc.), excluzîndu-se tipul de agenţi tensioactivi cationici, pentru toxicitatea lor.

Proporţia de agent tensioactiv în apă trebuie să fie minimă şi dozajul trebuie asigurat cu precizie. În cazul pulverizării periodice a halelor, punctele de pulverizare se vor alege judicios, pentru a nu se produce prejudicii procesului tehnologic. Presiunea de pulverizare şi sistemul de duze se aleg şi se reglează astfel încît să se obţină picături cît mai fine şi o bună dispersie. Pe cît posibil, se va evita expunerea personalului muncitor la acţiunea aerosolilor formaţi prin pulverizarea soluţiilor de agenţi tensioactivi.

Foarte mult este studiată acţiunea agenţilor de umezire asupra prafului de cărbune [3, 5] sau a altor pulberi şi s-a constatat că sarea de sodiu a acidului 2-etilhexilsulfosuccinic este un bun agent tensioactiv anionic. Capacitatea de umezire a acestei soluţii este puternic influenţată de prezenţa ionilor metalici bivalenţi în concentraţie de 1—2 mg/l. Un agent tensioactiv neionic cu care s-au obţinut, de asemenea, rezultate foarte bune la umectarea pulberilor este octilfenolul polietoxilat cu 10 moli oxid de etilenă. O creştere substanţială a capacităţii de umezire a acestui agent tensioactiv se obţine prin adăugarea în soluţie a unor cantităţi mici de azotat de calciu.

Analiza efectuată, într-o întreprindere de produse refractare, pentru stabilirea gradului de poluare a mediului de lucru şi a mediului înconjurător a arătat că la majoritatea locurilor de muncă există concentraţii periculoase de pulberi cu conţinut ridicat de bioxid de siliciu liber, ceea ce poate provoca îmbolnăviri profesionale. Aceasta este, de fapt, principala cauză care a determinat efectuarea unor investigaţii pentru stabilirea gradului de poluare a mediului de lucru şi aplicarea unor măsuri de prevenire şi de combatere, adaptate la specificul locului de muncă.

Determinarea gradului de poluare a mediului de lucru

Praful cu conţinut ridicat de bioxid de siliciu liber ce constituie poluantul de bază, în toate fazele procesului tehnologic, provine din sfărîmarea permanentă a cuarţitei şi este constituit din cristale cu suprafeţe libere intens active, care sînt deosebit de nocive.

Dintre criteriile pe baza cărora se poate aprecia gradul de poluare a mediului de lucru, în cazul de faţă, se menţionează: concentraţia pulberilor în aer, conţinutul lor în bioxid de siliciu liber şi caracteristicile pulberilor (formă, dimensiuni, capacitatea de plutire sau de depunere etc.).

În tabelul 1 este prezentată variaţia concentraţiilor medii de praf cuarţos în mediul de lucru la principalele activităţi (tabelul 1).

Tabelul 1

CONCENTRAŢIILE MEDII DE PRAF ÎN MEDIUL DE LUCRU

Nr. crt.	Operaţiea din procesul tehnologic	Conc. de praf, mg/m³	Conţinut în SiO_2 liber, %	CMA.* mg/m³
1	Concasare	6,7	83,2	1,10
2	Măcinare	7,6	85,1	1,10
3	Preparare pastă	7,2	84,3	1,10
4	Atelier de fasonare	8,1	83,2	1,10
5	Fasonare manuală	10,0	85,0	1,10
6	Mijlocul halei de fasonare	8,2	83,2	1,10
7	Cuptor Medhein	10,2	82,1	1,10
8	Cuptor tunel	9,0	64,5	1,29
9	Uscătoare	7,6	65,5	1,07
10	Sortare paletizare	10,0	76,7	1,27
11	Încărcare vagoane	11,0	75,7	1,27
12	Ateliere auxiliare	5,9	40;5	1,69
13	Birouri administrative	4,5	35,8	1,71
14	Parcare auto	5,0	19,6	1,80

* CMA — concentraţia maximă admisă de pulbere în atmosferă la locul de muncă, determinată cu relaţia:

$$CMA = \frac{50 + \frac{\% SiO_2}{2}}{\% SiO_2}, \text{ mg/m}^3.$$

Din datele prezentate în tabelul 1 reiese că:

— în toate secţiile de producţie, concentraţiile de praf silicogen depăşesc CMA din normele republicane de protecţia muncii de 2—9 ori;

— concentraţiile de praf sînt mai mari în acele sectoare la care carcasarea şi punerea sub depresiune a utilajelor nu sînt posibile. De fapt, în aceste sec-

toare îşi desfăşoară activitatea un număr mare de muncitori şi ele sînt: fasonarea mecanică şi manuală la diferite tipuri de prese, uscarea, încărcarea şi descărcarea produselor între diferite faze tehnologice;

— în atelierul de fasonare, concentraţia de praf este în permanentă creştere faţă de anii precedenţi. Aceasta se explică prin faptul că numărul pieselor cu fricţiune s-a dublat, în timp ce suprafaţa atelierului a rămas aceeaşi;

— o cauză importantă ce ar determina creşterea concentraţiilor de praf în mediul de lucru este circulaţia produselor calde care provoacă curenţi ascendenţi şi descendenţi de aer, în timp ce uşile şi ferestrele deschise favorizează circulaţia aerului pe orizontală. Aceşti curenţi de aer antrenează pulberile depuse pe pereţi, utilaje, pardoseală, determinînd creşterea concentraţiilor de praf în mediul de muncă.

Dimensiunile şi greutatea specifică a particulelor de praf, precum şi viteza curenţilor de aer determină traiectoria şi timpul de depunere a particulelor de praf. Astfel, particulele avînd dimensiuni de 10 μ pot fi transportate de curenţii de aer cîteva sute de metri, în timp ce particulele cu dimensiuni pînă la 1 μ pot fi transportate pe distanţe mai mari de 10 km.

Capacitatea de poluare a particulelor depinde de greutatea lor specifică, de formă, de presiunea şi umiditatea aerului.

Greutatea specifică a pulberilor, avînd în vedere compoziţia lor, variază astfel:

— cuarţ netransformat, 2,64—2,65 g/cm³;
— tridimit, 2,36—2,37 g/cm³;
— cristobalit, 2,28—2,30 g/cm³.

Din cercetările efectuate asupra pulberilor, prin determinarea indicelui de birefringenţă, se pare că în majoritate acestea sînt formate dintr-un cuarţ cu început de transformare în tridimit, chiar şi în sectoarele de preparare — măcinare unde se prelucrează roca brută.

Analiza dispersometrică a pulberilor arată că acestea au dimensiunile cuprinse în tabelul 2.

Pentru a se putea studia forma particulelor de praf s-au efectuat fotografii microscopice pe probe de praf recoltate de la diferite locuri de muncă.

Fig. 1. Aspectul pulberilor rezultate din procesele de concasare—măcinare.

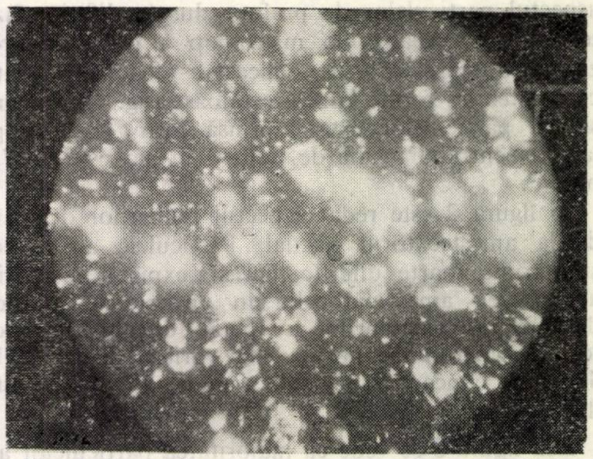


Fig. 2. Aspectul pulberilor rezultate din procesul de amestecare a materiilor prime.

Fig. 3. Aspectul pulberilor rezultate din procesul de fasonare la presa cu fricţiune.

Fig. 4. Aspectul pulberilor rezultate din procesul de uscare, ardere şi peletizare.

Tabelul 2

DISTRIBUŢIA GRANULOMETRICĂ A PARTICULELOR DE PRAF DIN MEDIUL DE LUCRU

Dimensiunea particulelor, μm	1	1	2	5	7	7
Cantitate, %	30—50	35—50	13—26	6—12	1—4	1—3

În fotografiile din figurile 1—6 se poate vedea aspectul particulelor de praf produs la diferite faze tehnologice. Analiza la microscop a pulberilor rezultate din procesele de concasare—măcinare arată că acestea au forme lamelare tăioase (fig. 1). Dimensiunea particulelor este cuprinsă între 1 şi 30 μ, iar concentraţia medie de pulberi în aer este de 7,8 mg/m³.

În figura 2 este redat aspectul pulberilor degajate de la amestecătorul biaxial. Particulele au aspect şi mărime foarte diferite, aceasta explicîndu-se prin amplasarea amestecătorului în apropierea morilor de măcinare a deşeurilor recuperate din fluxul tehnologic. Dimensiunile particulelor variază de la 0,5 la 40 μ, iar concentraţia medie a pulberilor în aer este de 8 mg/m³.

Din figura 3 se vede că majoritatea particulelor au marginile canelate şi foarte ascuţite. Dimensiunea particulelor este cuprinsă între 0,5 şi 5 μ, iar concentraţia medie a pulberilor în aer este de 6,2 mg/m³.

În figura 4 se redă aspectul particulelor de praf rezultat din procesele de uscare, ardere şi paletizare. Aspectul particulelor acicular şi cu margini tăioase şi canelate arată net transformarea cuarţului în tridimit. Concentraţia medie a pulberilor variază între 9,7 şi 5 mg/m³.

Determinările efectuate au arătat că în halele de lucru există în permanenţă curenţi de aer a căror viteză se situează între 4 şi 6 m/s. Din acest motiv, depunerea particulelor de praf (care au dimensiuni submicronice) este mult îngreuiată, ceea ce face ca acestea să se găsească în suspensie aproape tot timpul.

Măsuri de combatere a poluării mediului de lucru cu pulberi de cuarţ

Sînt prezentate unele măsuri aplicate pe plan local pentru prevenirea formării prafului în mediul de lucru, şi anume:

1. Umectarea cu apă — procedeu aplicat în special la fazele de descărcare din vagoane, zdrobirea şi mărunţirea cuarţitei. Materia primă este umectată cu apă pînă la umiditatea de maximum 1%. Apa formează o peliculă pe suprafaţa particulelor de praf, determinînd creşterea diametrului lor, cît şi a greutăţii, ceea ce are ca efect creşterea vitezei de depunere şi, deci, diminuarea concentraţiei de pulberi în suspensie din mediul de lucru.

Prin folosirea acestei metode la operaţia de descărcare a cuarţitei din vagoane concentraţia de pulberi în suspensie a scăzut de la 20 la 10—12 mg/m³.

Aplicarea acestei măsuri are şi avantaje de ordin economic, în sensul că volumul lucrărilor de investiţii este foarte mic (montarea unor duşuri pentru spălarea continuă a materialului), iar materia primă intră în fluxul tehnologic mai pură.

2. Folosirea substanţelor tensioactive la curăţarea permanentă a utilajelor din halele de fabricaţie şi a pardoselilor. În acest scop s-a folosit motorina, pentru umectarea suprafeţelor de lucru, a utilajelor şi pardoselii. În contact cu motorina, pulberile se aglomerează şi nu se mai răspîndesc în mediul de lucru în timpul curăţirii utilajelor sau al măturării pardoselilor.

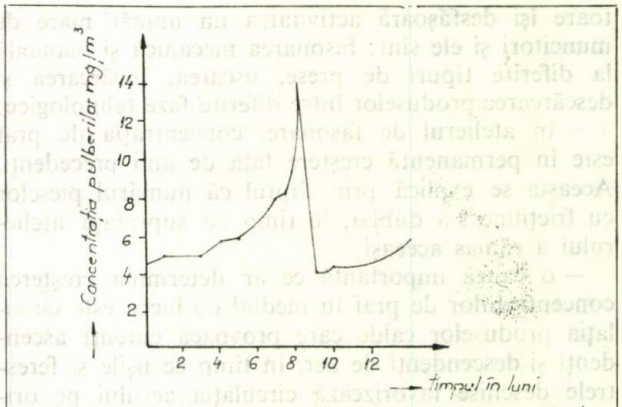


Fig. 5. Variaţia concentraţiilor de pulberi în mediul de lucru în timp de un an.

Utilizarea motorinei ca material tensioactiv pentru umectarea pulberilor prezintă, însă, dezavantaje importante, pe de o parte din punct de vedere igienico-sanitar, producînd afecţiuni cutanate muncitorilor din mediul de lucru şi, pe de altă parte, din punct de vedere economic, fiind un produs deficitar şi scump.

Totuşi, avînd în vedere efectele considerabile de reducere a concentraţiilor de praf cuarţos în mediul de lucru, s-au efectuat cercetări de către Institutul de Cercetări pentru Protecţia Muncii—Bucureşti care s-au finalizat în găsirea unor noi substanţe tensioactive care înlocuiesc cu succes motorina.

În urma experimentărilor efectuate s-a constatat că reziduurile rezultate din procesele de fabricare a detergenţilor conţinînd: acizi naftenici neutralizaţi, alchilarilsulfonaţi de sodiu sau amoniu, alcooli polietoxilaţi şi ulei mineral etc., comercializate sub denumirea de „Incofor" şi „Solvent dezaromatizat", sînt umectanţi excelenţi pentru pulberile silicogene. Umectarea suprafeţelor prăfuite cu aceste soluţii, urmată de colectarea pulberilor aglomerate prin pensulare sau măturare, asigură reducerea cu 50% a concentraţiilor de praf din mediul de lucru.

3. Încălzirea halelor de lucru cu aer cald, care se insuflă pe la partea superioară, de sus în jos, este o măsură care favorizează depunerea pulberilor aflate în suspensie în mediul de lucru.

4. O măsură eficientă o constituie un sistem de curăţare centralizată a halelor prin intermediul unei instalaţii centrale de captare a pulberilor, cu guri de absorbţie amplasate în diferite secţii.

5. Curăţarea generală, periodică, a halelor (trimestrial), prin scuturarea prafului depus pe pereţi, conducte, utilaje şi pardoseală. În acest timp s-au efectuat determinări ale concentraţiilor de praf în mediul de muncă, rezultatele fiind prezentate în diagrama din figura 5. Din aspectul acestei diagrame se constată următoarele:

— După o curăţenie generală, timp de aproape trei luni (ianuarie, februarie, martie), concentraţiile medii lunare de praf în mediul de lucru se menţin la valori aproape constante, circa 5 mg/m³.

— Pe măsura depunerii prafului pe conducte, pereţi şi utilaje, acesta este antrenat datorită curenţilor de aer, trepidaţiilor, transportului de materiale etc. şi concentraţiile în mediu încep să crească progresiv.

— La o nouă curățenie generală efectuată după 7 luni, se produce o creștere bruscă a concentrațiilor de praf în mediul de muncă, în special a doua și a treia zi, în care se efectuează curățenia, atingîndu-se valori de 12—14 mg/m³.

— Concentrațiile de pulberi în suspensie se mențin la valori ridicate circa 10—12 zile, și numai după aceea încep să scadă, ajungînd la valori de 4—5 mg/m³. Acest palier de concentrații se menține din nou circa 3 luni de zile, după care se înregistrează o nouă creștere, și ciclul se repetă.

Sistemul acesta de curățare generală a halelor de lucru trimestrial sau semestrial prezintă avantajul că se reduc concentrațiile de pulberi din mediul de lucru pentru o perioadă de circa 3 luni, dar creșetrea considerabilă a concentrațiilor în timpul curățeniei și după aceea este destul de periculoasă, și, în plus, necesită întreruperea totală a procesului de producție timp de 2—3 zile timp în care se efectuează curățenia.

Experiența acumulată în timpul acestor determinări a dus la concluzia că pentru menținerea unor condiții de mediu corespunzătoare este necesară aplicarea unui complex de măsuri din cele descrise.

Concluzii

Din studiul efectuat asupra gradului de poluare a mediului de lucru dintr-o întreprindere și a măsurilor de combatere rezultă următoarele:

— Din procesul tehnologic de fabricare a cărămizilor refractare se degajă în permanență, în mod inevitabil, o cantitate mare de praf cuarțos, care poluează intens mediul de muncă.

— Praful cuarțos prezent în mediul de lucru este periculos atît prin concentrațiile mari, care depășesc cu mult concentrațiile maxime admise, cît și prin conținutul lor foarte ridicat de bioxid de siliciu liber.

— Pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă s-au aplicat pe plan local o serie de măsuri care nu necesită investiții deosebite, dintre care se evidențiază, prin eficiența lor, următoarele: umezirea suprafețelor prăfuite (pereți, utilaje, pardoseli) cu soluții tensioactive, urmată de curățarea zilnică a pulberilor aglomerate, fie manual, prin măturare, fie mecanizat, cu un sistem de aspiratoare industriale mobile sau cu instalații centralizate de captare a prafului în fluxul tehnologic.

Bibliografie

1. METRICO, L. și PELIZZA, S. Med. Lavoro, 65, nr. 5—6, 1974, p. 174.
2. BOUFANT, L., MARTIN, J. C. și DANIEL, M., Cahier de Notes Documentaires, nr. 78, 1975, p. 61.
3. GLANVILLE, J. O. și WIGHTMAN, J. P., Fuel, 58, nr. 11, 1979, p. 819.
4. GLANVILLE, J. O. și WIGHTMAN, J. P., Fuel, 59, nr. 8, 1980, p. 557.
5. DOLINA, L. F. și KALININA, M. F., Ugoli Ukraina, nr. 3, 1980, p. 27.

Intrat în redacție: 12.XI.1983.

Al III-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice — Piatra-Neamț 20—22 octombrie 1983

În perioada 20—22 octombrie 1983, s-au desfășurat la Piatra-Neamț lucrările celui de-al III-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice, organizat de Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Piatra-Neamț și Institutul Politehnic, Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică. Programul simpozionului a cuprins un număr de 126 de lucrări, împărțite în trei secțiuni: probleme actuale ale ingineriei proceselor chimice; ingineria proceselor chimice anorganice; ingineria proceselor chimice organice.

În ședința de deschidere a Simpozionului, dr. ing. Mihai Vicol, directorul combinatului, chim. Maria Ionescu, directorul general al Institutului Central de Cercetări Chimice-București și conf. dr. ing. Spiridon Oprea, decanul Facultății de Tehnologie Chimică a Institutului Politehnic, Iași au subliniat sarcinile ce revin acestui domeniu de activitate, în contextul asigurării unor calități noi tuturor domeniilor de activitate — producție, proiectare și învățămînt, în condițiile unor consumuri reduse de materii prime și materiale și ale ridicării competitivității produselor și a serviciilor românești. În continuare, în cele patru conferințe plenare, prof. ing. Constantin Calistru, de la Institutul Politehnic, Iași a prezentat progresele realizate în domeniul ingineriei chimice și a subliniat sarcinile ce revin specialiștilor din toate domeniile, în aplicarea noilor metode și descoperiri puse la îndemînă de această nouă ramură a științei.

Prof. dr. chim. Gheorghe Marcu, de la Universitatea „Babeș-Bolyai" din Cluj-Napoca, a prezentat noi posibilități tehnologice de obținere, cu ajutorul compușilor coordinativi, a unor produse deosebit de importante. Dr. ing. Leonard Badea, de la Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică-București, a prezentat problema „supradimensionării eficiente" a sistemelor tehnologice, iar dr. ing. V. Cerghizan, de la Combinatul Chimic-Tîrnăveni, a expus o serie de rezultate practice obținute în urma aplicării ingineriei proceselor chimice în tehnologia fabricării carbidului.

Lucrările prezentate în cadrul secțiunii I au abordat numeroase aspecte ale ingineriei chimice, evidențiindu-se cu precădere următoarele direcții:

— definirea unor noi domenii ale ingineriei chimice (ingineria catalizatorilor, ingineria utilajului chimic, ingineria proceselor de coroziune etc.); modelarea matematică a proceselor din industria chimică, utilizarea calculatorului numeric la proiectarea, simularea și conducerea proceselor chimice. Au mai fost prezentate comunicări ale specialiștilor din cadrul Combinatului de Îngrășăminte Chimice, Piatra-Neamț, în domeniul perfecționării tehnologiilor și al utilizării metodelor moderne de calcul în conducerea optimală a proceselor industriale.

Comunicările prezentate în secțiunea a II-a au evidențiat preocupările specialiștilor în domeniile: valorificarea subproduselor din industria îngrășămintelor, a acidului sulfuric și din industria metalelor neferoase; produse și tehnologii noi; perfecționări de tehnologii de mare tonaj (sodă calcinată, acid fosforic); compuși de coordinație cu reale perspective de utilizare pe scară industrială. Lucrările susținute în cea de-a III-a secțiune au evidențiat preocupările unor colective de specialiști din țară, legate de: produse și tehnologii organice noi, mai eficiente economic; caracterizarea unor produse fabricate, în scopul găsirii unor noi domenii de utilizare; modelarea proceselor din cadrul unor produse industriale.

Discuțiile purtate în ședința de închidere a lucrărilor Simpozionului au relevat importanța pe care a dobîndit-o ingineria chimică în decursul anilor, importanță subliniată și de cele peste 104 lucrări prezentate de participanți din centre de învățămînt superior, centre de cercetare, centre de proiectare și unități de producție din țară.

Continuare a unei frumoase tradiții, cel de-al III-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice a constituit un real succes, prin problematica abordată și, mai ales, prin participarea activă, alături de specialiști de înaltă calificare din producție, cercetare, proiectare și învățămînt, a numeroși tineri ingineri și studenți.

A. SZÉP

VASILE PRĂVARIU

Calculul rezervoarelor sferice sprijinite ecuatorial, la sarcini orizontale și deformații împiedicate

C.Z.: 66.023.23.001.24

Se propune o metodă de calcul a rezervoarelor sferice sprijinite ecuatorial solicitate la sarcini orizontale datorită seismului sau accelerațiilor produse de mișcările navelor (în cazul navalizării rezervoarelor). De asemenea, se fac referiri la eforturile de conlucrare ce apar între rezervor și elementele de susținere, în cazul existenței unei presiuni interioare sau a unei diferențe de temperatură, între rezervor și suport.

This work suggests a calculation method for the spherical tanks equatorially holded under horizontal loads due to the seism or accelerations caused by ships movements (in the case of tanks for navigation) Also, there are references concerning efforts of cooperation between the tank and supporting elements, in the case of an inner pressure or a temperature difference between the tank and the support.

В работе предлагается метод расчета сферических резервуаров, опираемых экваториально, на горизонтальное усилие, возникающее при землетресении или из-за ускорений, свойственных движению судов (в случае навализации резервуаров). Обсуждается также взаимодействие резервуар-опора в случае внутреннего давления или разницы температур резервуара и опоры.

Ca urmare a solicitărilor din sarcini eoliene sau seismice, problema calculului rezervoarelor sferice la sarcini orizontale este frecvent întîlnită în practica de proiectare.

De asemenea, în cazul încorporării unor asemenea rezervoare în nave ce transportă gaze petroliere lichefiate sau amoniac lichid, accelerațiile rezultate din hulă, ruliu, tangaj, schimbări de cap și altele conduc, în ultimă instanță, la componente de sarcini paralele cu planul punții, problema reducîndu-se tot la un calcul la sarcini orizontale.

Eforturile de interacțiune dintre rezervor și elementele de susținere, în situația unor presiuni importante în rezervor sau a unor diferențe mari de temperatură între lichidul depozitat și mediul ambiant, trebuie avute în vedere ori de cîte ori se are de a face cu rezervoare susținute cu elemente suficient de rigide radial.

Astfel de eforturi sînt, de regulă, neglijabile la rezervoarele clasice, fiind proprii (cel puțin deocamdată) numai tancurilor de transport GPL. Deși răspîndirea acestor tancuri este destul de limitată — la noi în țară punîndu-se problema lor pentru prima dată — s-a considerat că prezentarea unui calcul de conlucrare rezervor-suport, în condițiile în care suportul nu permite deformațiile libere ale rezervorului, prezintă interes și, ca urmare, în această lucrare i s-a acordat importanța cuvenită.

1. Ipoteze — notații

a. Se presupune un rezervor sferic sprijinit ecuatorial pe un cilindru (fig. 1, *a*).

Se notează:

φ, θ, r, r_0 — coordonatele polare ale punctului considerat;

ts, tc — grosimea peretelui sferei, respectiv a cilindrului;

N_φ, N_θ, $N_{\varphi\theta}$, $N_{\theta\varphi}$ — eforturile pe unitatea de lungime, avînd sensurile pozitive conform figurii 1 *b*.

b. Se consideră sfera plină cu un lichid avînd greutatea specifică γ_l.

c. Se ține seama în calcule de greutatea proprie a rezervorului sferic printr-un spor la greutatea specifică a lichidului depozitat.

Se introduce, deci, noțiunea de greutate specifică echivalentă conform relației:

$$\gamma_e = \frac{4\pi r^2 ts\gamma_m + \frac{4\pi r^3}{3}\gamma_l}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3ts\gamma_m}{r} + \gamma_l \qquad (1)$$

Ing. VASILE PRĂVARIU, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică. Filiala Sibiu.

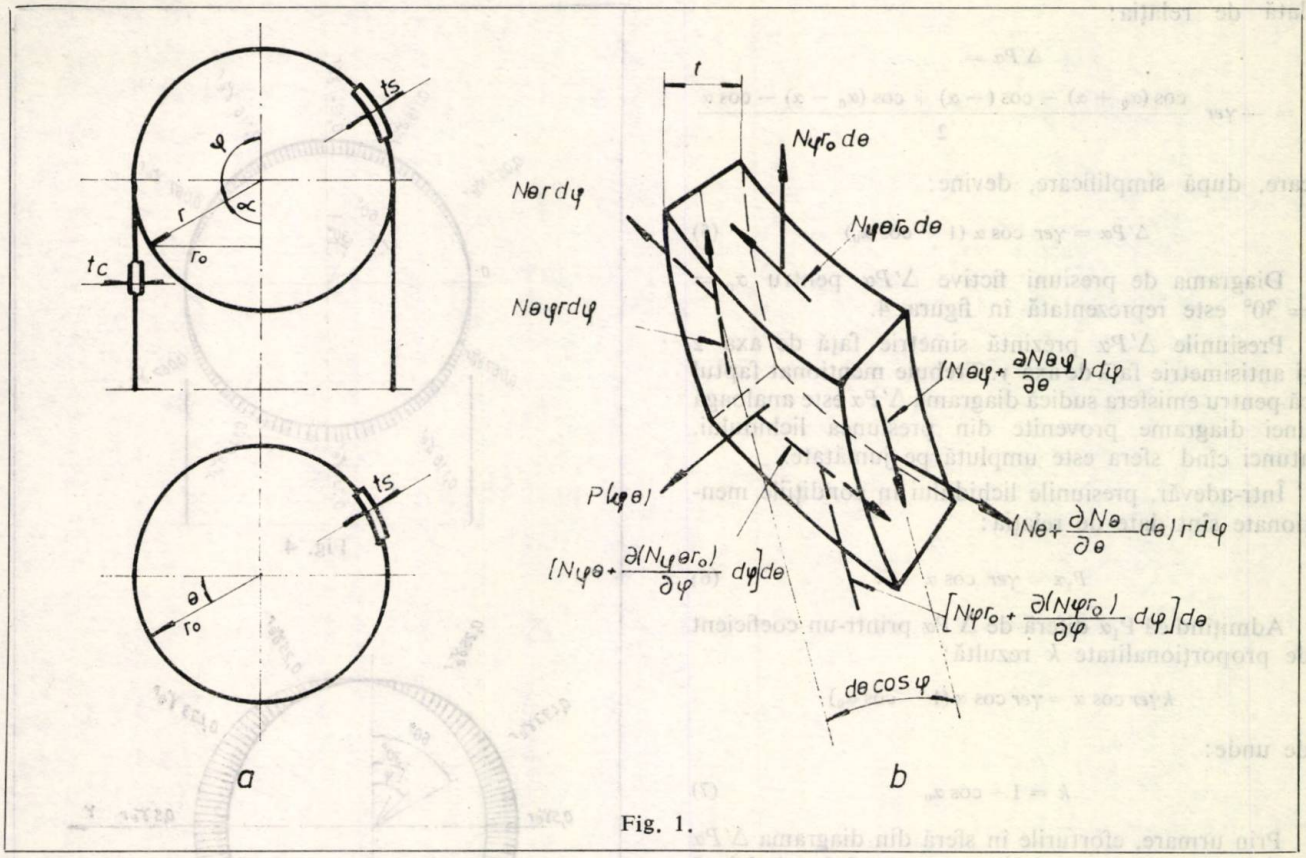


Fig. 1.

în care:

$\gamma m = \rho_{wg}$	reprezintă	greutate specifică metal;
$\gamma l = \rho_{lg}$	—	greutate specifică lichid;
$\gamma e = \rho_{xg}$	—	greutate specifică echivalentă.

d. Se admite că dimensiunile secţionale ale rezervorului şi cilindrului-suport au rezultat dintr-un calcul la sarcini gravitaţionale şi presiune interioară, conform relaţiilor cunoscute din literatura de specialitate, calculul la sarcini orizontale sau deformaţii împiedicate făcînd obiectul unor verificări suplimentare.

e. Legătura între rezervor şi suportul cilindric se presupune articulată.

2. Calculul eforturilor provenite din sarcini orizontale

Pentru a ne referi la un caz general, autorii presupun rezervorul înclinat în planul *YOZ* cu un unghi α_0 faţă de verticală (fig. 2).

Presiunea din greutatea lichidului într-un punct situat la un unghi α faţă de axa z va fi:

$$P_\alpha = \gamma_e \cdot r[1 + \cos(\alpha_0 - \alpha)] \qquad (2)$$

Presiunea în acelaşi punct, în cazul că rezervorul şi-ar menţine poziţia verticală, ar fi:

$$P'_\alpha = \gamma e \cdot r(1 + \cos \alpha) \qquad (3)$$

Se calculează $\Delta P\alpha = P\alpha - P'\alpha$ pentru a se stabili diferenţa de presiuni pe suprafaţa sferei, în situaţia înclinată faţă de cea verticală.

$$\Delta P\alpha = \gamma e \cdot r[\cos(\alpha_0 - \alpha) - \cos \alpha] \qquad (4)$$

Pentru exemplificare se trasează în planul *YOZ* diagrama diferenţei de presiuni $\Delta P\alpha$ pentru cazul particular $\alpha_0 = 30°$ (fig. 3). S-a ales unghiul de 30°, deoarece acesta corespunde, conform codurilor maritime internaţionale, unghiului maxim de înclinare a navelor. Situaţia este calitativ aceeaşi, oricare ar fi unghiul α_0.

Se observă că diagrama nu prezintă nici simetrie, nici antisimetrie faţă de nici una din axele de coordonate, ceea ce duce la relaţii complicate pentru calculul eforturilor din mantaua sferică. Pentru înlăturarea acestui inconvenient se recurge la un artificiu. Se adaugă valorii $\Delta P\alpha$ o solicitare fictivă

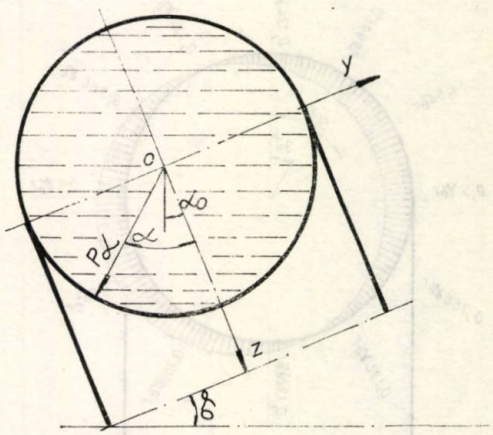


Fig. 2

dată de relaţia:

$$\Delta' P\alpha = \\ = -\gamma er \frac{\cos(\alpha_0 + \alpha) - \cos(-\alpha) + \cos(\alpha_0 - \alpha) - \cos\alpha}{2}$$

care, după simplificare, devine:

$$\Delta' P\alpha = \gamma er \cos\alpha (1 - \cos\alpha_0) \quad (5)$$

Diagrama de presiuni fictive $\Delta' P\alpha$ pentru $\alpha_0 = 30°$ este reprezentată în figura 4.

Presiunile $\Delta' P\alpha$ prezintă simetrie faţă de axa z şi antisimetrie faţă de axa y. Trebuie menţionat faptul că pentru emisfera sudică diagrama $\Delta' P\alpha$ este analoagă unei diagrame provenite din presiunea lichidului, atunci cînd sfera este umplută pe jumătate.

Într-adevăr, presiunile lichidului în condiţiile menţionate sînt date de relaţia:

$$P_1\alpha = \gamma er \cos\alpha \quad (6)$$

Admiţînd că $P_1\alpha$ diferă de $\Delta' P\alpha$ printr-un coeficient de proporţionalitate k rezultă:

$$k\gamma er \cos\alpha = \gamma er \cos\alpha (1 - \cos\alpha_0)$$

de unde:

$$k = 1 - \cos\alpha_0 \quad (7)$$

Prin urmare, eforturile în sferă din diagrama $\Delta' P\alpha$ se pot determina cu relaţii cunoscute, înlocuind însă pe γ_e cu $\gamma_e (1 - \cos\alpha_0)$.

Pentru emisfera nordică, problema este aceeaşi, cu condiţia schimbării semnului.

Diferenţa dintre $\Delta P\alpha$ şi $\Delta' P\alpha$ rezultă din relaţiile 4 şi 5.

$$\Delta P\alpha - \Delta' P\alpha = \gamma er [\cos(\alpha_0 - \alpha) - \cos\alpha] + \\ + \gamma er \cos\alpha (1 - \cos\alpha_0) = \gamma er \sin\alpha_0 \sin\alpha \quad (8)$$

Relaţia (8) conduce la o diagramă de presiuni antisimetrice faţă de axa z şi este cea care determină valorile presiunilor din componenta mişcării paralelă cu axa y (fig. 5).

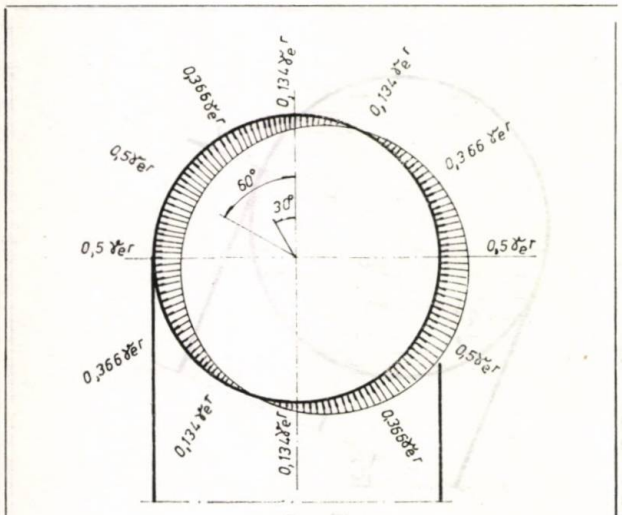


Fig. 3

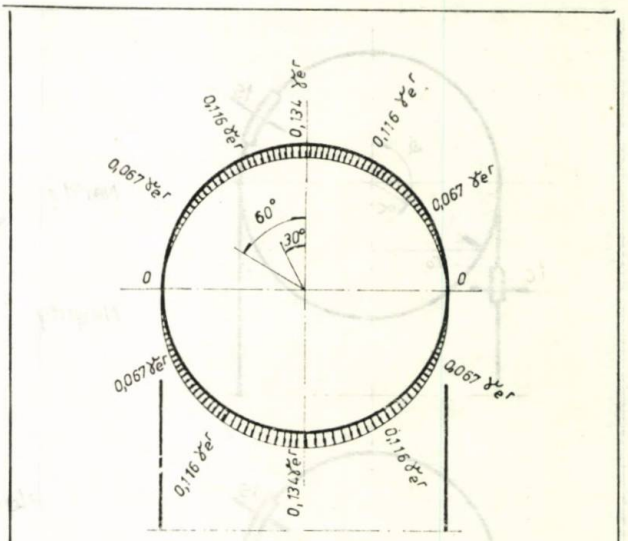


Fig. 4

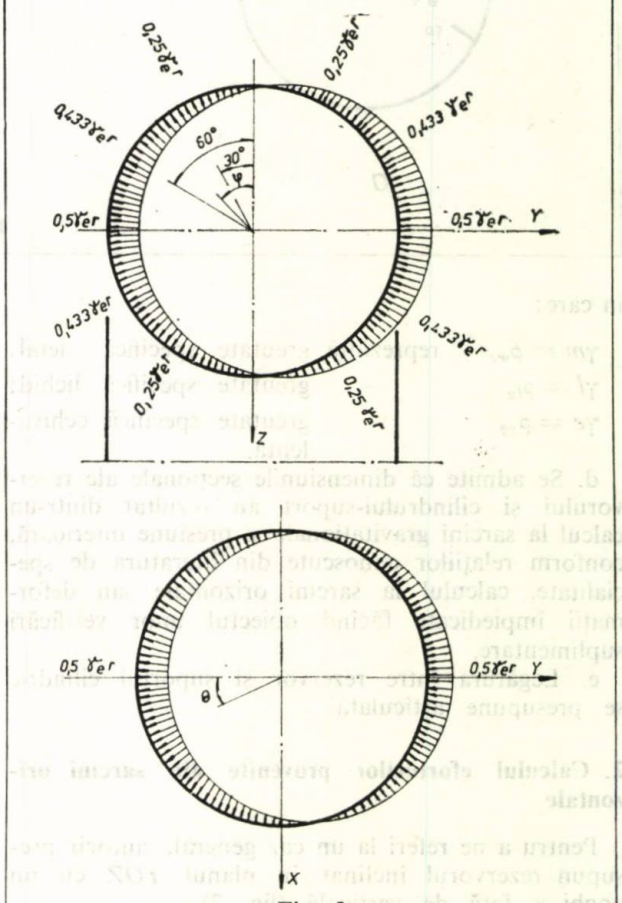


Fig. 5

Revenind la notaţiile din figura 1 şi ţinînd cont şi de variaţia presiunilor într-un plan paralel, rezultă:

$$\Delta P\alpha - \Delta' P\alpha = \gamma er \sin\alpha_0 \sin\varphi \cos\theta = p_{(\varphi,\theta)} \quad (9)$$

Se notează $\gamma_{er} \sin\alpha_0 = p_0$ (presiunea max. pentru $\varphi = \frac{\pi}{2}$ şi $\theta = 0$).

Plecînd de la elementul infinit mic din figura 1 *b* şi făcînd proiecţiile pe direcţiile tangente la curba paralelă, la curba meridiană şi la normală la suprafaţă, se obţin următoarele ecuaţii diferenţiale de echilibru:

$$\frac{\delta N_\theta}{\delta\theta} + \frac{\delta N_{\theta\varphi}}{\delta\varphi}\sin\varphi + 2N_{\theta\varphi}\cos\varphi = 0 \qquad (10)$$

$$\frac{\delta N\theta\varphi}{\delta\theta} - N_\theta\cos\varphi + \frac{\delta N\varphi}{\delta\varphi}\sin\varphi + N\varphi\cos\varphi = 0$$

$$N\theta + N\varphi - \gamma p_0 \sin\varphi\cos\theta = 0$$

Rezolvarea sistemului de ecuaţii (10) conduce la eforturile:

$$N_\varphi = p_0 r\left(\frac{2}{3} - \cos\varphi + \frac{1}{3}\cos^3\varphi\right)\frac{\cos\varphi}{\sin^3\varphi}\cos\theta$$

$$N_{\theta\varphi} = p_0 r\left(\frac{2}{3} - \cos\varphi + \frac{1}{3}\cos^2\varphi\right)\frac{\sin\theta}{\sin^3\varphi} \qquad (11)$$

$$N_\theta = p_0 r\left(-\frac{2}{3}\cos\varphi + \sin^2\varphi + \frac{2}{3}\cos^4\varphi\right)\frac{\cos\theta}{\sin^3\varphi}$$

Pentru verificare trebuie ca dublul eforturilor tangenţiale însumate pe circumferinţa cercului ecuatorial şi proiectate după axa *y* să fie egale cu componenta greutăţii sferei pline după aceeaşi axă.

Cum:

$$N\theta\varphi_{\left(\varphi=\frac{\pi}{2}\right)} = p_0 r\frac{2}{3}\sin\theta = \frac{2}{3}\gamma_e r^2\sin\alpha_0\sin\theta$$

Trebuie, deci, îndeplinită condiţia:

$$2\cdot 4\int_0^{\pi/2}\frac{2}{3}\gamma_e r^2\sin\alpha_0\sin^2\theta r d\theta = \gamma\frac{4\pi r^3}{3}\sin\alpha_0$$

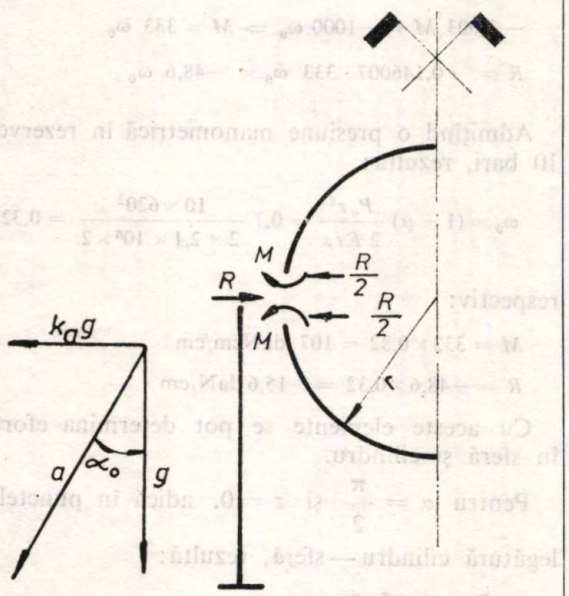


Fig. 6

Fig. 7

De unde, după simplificări, condiţia devine:

$$4\int_0^{\pi/2}\sin^2\theta\cdot d\theta = \pi$$

dar:

$$4\int_0^{\pi/2}\sin^2\theta\cdot d\theta = 4\int_0^{\pi/2}\left(\frac{1}{2} - \frac{\cos 2\theta}{2}\right)d\theta = 4\left(\frac{\pi}{4} - 0\right) = \pi$$

Condiţia este deci îndeplinită.

În concluzie, pentru determinarea eforturilor în mantaua sferică a unui rezervor, în situaţia înclinării suportului cu un unghi α_0 faţă de verticală, se vor parcurge următoarele etape:

a) se calculează eforturile în ipoteza că rezervorul este vertical;

b) se calculează eforturile în manta cu ajutorul relaţiilor (11);

c) se calculează eforturile pentru rezervorul plin cu lichid pînă la nivelul ecuatorului cu ajutorul relaţiilor (6) şi (7) şi se schimbă de semn;

d) se adună algebric eforturile rezultate.

În cazul în care rezervorul rămîne vertical, însă este supus unor acceleraţii orizontale provenite din seism, ruliu, tangaj etc., problema se reduce la cazul precedent, cu observaţiile următoare:

I) se compune vectorial acceleraţia gravităţii cu cea orizontală (considerată ca o fracţiune din acceleraţia gravitaţiei) şi se obţine acceleraţia rezultantă *a* (fig. 6).

II) Se înlocuieşte în relaţiile precedente γ_e prin $\gamma_e\frac{a}{g}$ şi se procedează după cum s-a arătat.

Pentru calculul cilindrului-suport nu se pun probleme speciale. Calculul se face ca pentru un tub scurt, cu pereţi subţiri, încastrat la bază şi liber la partea superioară, acţionat în vîrf de o sarcină cu o înclinare oarecare faţă de axa cilindrului.

3. Calculul eforturilor provenite din deformaţii împiedicate

Deformaţiile radiale ale rezervorului provocate de presiunea interioară sau de temperaturi negative proprii gazelor petroliere lichefiate nu conduc la eforturi în rezervor sau suport, atît timp cît nu există cauze care să împiedice aceste deformaţii.

În cazul sprijinirii ecuatoriale a rezervorului sferic, datorită rigidităţii radiale a suportului cilindric, deformaţiile nu se pot produce liber şi apar solicitări de interacţiune sferă—cilindru de care trebuie să se ţină seama. Pentru calculul acestor solicitări se suprimă legăturile dintre rezervor şi suport, precum şi continuitatea sferei în punctul de legătură cu suportul. Se înlocuiesc legăturile suprimate prin forţele necunoscute *R*/cm şi momentele *M*/cm (fig. 7) şi se pun condiţiile ca diferenţa de deplasare dintre rezervor şi cilindru să fie nulă şi rotirea relativă între cele două emisfere să fie, de asemenea nulă. Se notează cu ω deplasările şi cu $\frac{d\omega}{dz}$ rotirile provocate de necunoscute şi cu ω_0 deplasarea provocată de presiune sau temperatură. Cei doi indici care apar, atît la deplasări, cît şi la rotiri, se vor referi: primul la cauză,

iar cel de-al doilea la elementul afectat de deplasarea sau rotirea respectivă (cilindru sau sferă).

Pentru continuitate în punctul de legătură sferă — cilindru rezultă:

$$\omega_{RC} + \omega_{RS} + \omega_{MS} + \omega_0 = 0$$

$$\frac{d\omega_{RS}}{dz} + \frac{d\omega_{MS}}{dz} = 0 \qquad (12)$$

Conform [1], deplasările şi rotirile în punctul considerat au valorile:

$$\omega_{RC} = \frac{1}{2K_c\lambda^3} R \qquad \lambda = \frac{1}{\sqrt{rtc}} \sqrt[4]{3(1-\mu^2)}$$

$$\omega_{RS} = \frac{kr}{Ets} R \qquad K_c = \frac{Et_c^3}{12(1-\mu^2)}$$

$$\omega_{MS} = \frac{2r\sqrt{3(1-\mu^2)}}{Et_s^2} M \qquad K_s = \frac{Et_s^3}{12(1-\mu^2)}$$

$$\frac{d\omega_{RS}}{dz} = \frac{\sqrt{3(1-\mu^2)}}{Et_s^2} r \cdot R$$

$$\frac{d\omega_{MS}}{dz} = \frac{r}{K_s \cdot k} M \qquad k = \sqrt{\frac{r}{t_s}} \cdot \sqrt[4]{3(1-\mu^2)}$$

Pentru un punct oarecare de pe sferă sau cilindru, funcţie de α (respectiv φ) sau z şi de valorile R şi M, determinate cu relaţiile (12), se obţin eforturile:

a. Pentru sferă:

$$\frac{2}{R} N_\varphi^R = \sqrt{2}\,\mathrm{ctg}\,\alpha e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \cos\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)+\frac{\pi}{4}\right]$$

$$\frac{1}{M} N_\varphi^M = \frac{-rEt_s}{2Kk^3} e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \sin\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)\right]\mathrm{ctg}\,\alpha$$

$$\frac{2}{R} N_\theta^R = 2ke^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \cos\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)\right]$$

$$\frac{1}{M} N_\theta^M = \frac{rEt_s}{2k^2K} e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \cos\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)+\frac{\pi}{4}\right] \qquad (13)$$

$$\frac{2}{R} M_\varphi^R = \frac{kts}{\sqrt{3(1-\mu^2)}} e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \sin\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)\right]$$

$$\frac{1}{M} M_\varphi^M = \sqrt{2} \cdot e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \sin\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)+\frac{\pi}{4}\right]$$

$$\frac{2}{R} M_\theta^R =$$

$$= \frac{ts}{\sqrt{2}\cdot\sqrt{3(1-\mu^2)}} e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \mathrm{ctg}\,\alpha \cdot \sin\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)+\frac{\pi}{4}\right] +$$

$$+ \frac{2\mu}{R} M_\varphi^R$$

$$\frac{1}{M} M_\theta^M = \frac{1}{k} e^{-k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)} \mathrm{ctg}\,\alpha \cos\left[k\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)\right] +$$

$$+ \frac{\mu}{M} M_\varphi^M$$

b. Pentru cilindru:

$$N_\varphi^R = 0$$

$$\frac{1}{R} N_\theta^R = -\frac{Et_c}{2K\lambda^3 r} e^{-\lambda z} \cos \lambda z \qquad (14)$$

$$\frac{1}{R} M_z^R = -\frac{1}{\lambda} e^{-\lambda z} \sin \lambda z$$

În relaţiile (13) şi (14) s-a notat cauza care produce efectul respectiv ca indice superior. Momentele avînd un efect local perturbator nu au fost trecute în figura 1 *b*, în care elementul infinit mic a fost presupus la o oarecare distanţă de zona ecuatorială.

Exemplu

Pentru $t_s = 20$ mm, $t_c = 10$ mm şi $r = 6\,200$ mm (rezervor de 1 000 m³) rezultă valorile:

$K_c = 192\,307{,}69$

$K_s = 1\,538\,461{,}5$

$\lambda = 0{,}051623$

$k = 22{,}631925$

$\omega_{RC} = 0{,}0188992\ R$

$\omega_{RS} = 0{,}0033409\ R$

$\omega_{MS} = 0{,}000243906\ M$

$\frac{d\omega_{RS}}{dz} = 1{,}21953 \times 10^{-4}\ R$

$\frac{d\omega_{MS}}{dz} = 1{,}78060 \times 10^{-5}\ M$

Sistemul devine:

$$\begin{cases} 18{,}8992\ R + 3{,}3409\ R + 0{,}243906\ M + 1000 & \omega_0 = 0 \\ 12{,}1953\ R + 1{,}78060\ M & = 0 \\ 22{,}2401\ R + 0{,}243906\ M + 1000\ \omega_0 & = 0 \end{cases}$$

$$R = -\frac{1{,}78060}{12{,}1953} M = -0{,}146007\ M$$

$$-3{,}003\ M = -1000\ \omega_0 \Rightarrow M = 333\ \omega_0$$

$$R = -0{,}146007 \cdot 333\ \omega_0 = -48{,}6\ \omega_0$$

Admiţînd o presiune manometrică în rezervor de 10 bari, rezultă:

$$\omega_0 = (1-\mu)\frac{P_0 r^2}{2Ets} = 0{,}7\ \frac{10 \times 620^2}{2 \times 2{,}1 \times 10^6 \times 2} = 0{,}32\ \mathrm{cm}$$

respectiv:

$M = 333 \times 0{,}32 = 107$ daNcm/cm

$R = -48{,}6 \times 0{,}32 = -15{,}6$ daN/cm

Cu aceste elemente se pot determina eforturile în sferă şi cilindru.

Pentru $\alpha = \frac{\pi}{2}$ şi $z = 0$, adică în punctele de legătură cilindru — sferă, rezultă:

a. *Pentru sferă*:

$N_\varphi^R = N_\varphi^M = 0$

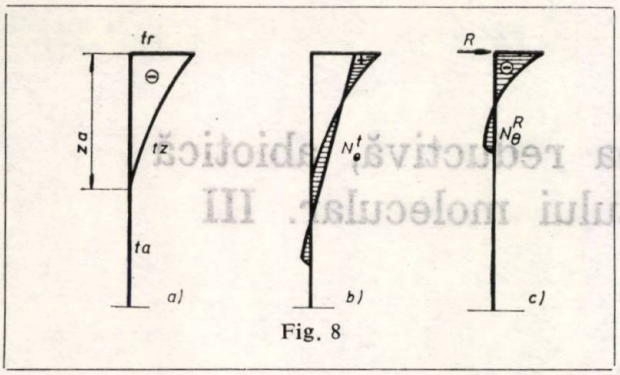


Fig. 8

$$N_\theta^R = kR = -22{,}631925 \times 15{,}6 = -350{,}5 \text{ daN/cm}$$

$$N_\theta^M = \frac{rEt_s}{2Kk^2} \cdot M \cdot \cos\frac{\pi}{4} = \frac{620 \times 2{,}1 \times 10^6 \times 2}{2 \times 1538461{,}5 \times 22{,}631925^2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 107 = 125 \text{ daN/cm}$$

$$M_\varphi^R = 0$$

$$M_\varphi^M = M\sqrt{2}\sin\frac{\pi}{4} = 107 \text{ daNcm/cm}$$

$$M_\theta^R = 0$$

$$M_\theta^M = \mu M_\varphi^M = 0{,}3 \times 107 = 32{,}1 \text{ daNcm/cm}$$

b. *Pentru cilindru:*

$$N_\varphi^R = M_z^R = 0$$

$$N_\theta^R = -\frac{Et_c}{2K\lambda^3 r} \cdot R = \frac{2{,}1 \times 10^6 \times 1}{2 \times 192307{,}69 \times 0{,}051623^3 \times 620} \times 15{,}6 = 999 \text{ daN/cm}$$

Din valorile date rezultă următoarele tensiuni:

$$\sigma_{\theta s} = \frac{N_\theta^R + N_\theta^M}{ts.} \pm \frac{6M_\theta^M}{t_s^2} = \frac{-350{,}5 + 125}{2} \pm \pm \frac{6 \times 32{,}1}{4} = -113 \pm 48$$

$$\sigma_{\theta s} = -161 \text{ daN/cm}^2$$

$$+65 \text{ daN/cm}^2$$

$$\sigma_{\varphi s} = \pm \frac{6M_\varphi^M}{t_s^2} = \pm \frac{6 \times 107}{4} = \pm 161 \text{ daN/cm}^2$$

$$\sigma_{\theta c} = \frac{N_\theta^R}{t_c} = \frac{999}{1} = 999 \text{ daN/cm}^2$$

În anumite cazuri, trebuie calculate şi eforturile la o distanţă oarecare z faţă de punctul de legătură. Astfel, M_Z^R din relaţiile (14) are un maxim pentru $\lambda z = \frac{\pi}{4}$ de valoare $M_{Z\,\max}^R = 97{,}4$ daNcm/cm, de unde rezultă $\sigma_{\varphi c} = 584{,}4$ daN/cm².

După cum se poate observa, tensiunile datorită deformaţiilor împiedicate au valori importante, mai ales pentru cilindru-suport, şi nu pot fi neglijate.

Deoarece, însă, aceste tensiuni se anulează repede în lungul axei z (de exemplu $\sigma_{\theta c}$ devine nul pentru $z = 30$ cm), prin măsuri constructive adecvate se poate diminua efectul lor defavorabil.

Calculul interacţiunii rezervor-suport în situaţia transportului de GPL la temperaturi negative este complexă, avînd în vedere faptul că transmisia oscilaţiilor termice de la sursă în lungul suportului depinde de o serie de factori, cum ar fi: modul de izolare a suportului, temperatura la baza suportului, temperatura ambiantă, ventilarea naturală a incintei în care se află suportul etc.

În cele ce urmează se va arăta, în principiu, natura eforturilor ce apar într-o asemenea situaţie, urmînd ca un calcul exact să fie efectuat pe baza unor date certe proprii cazului respectiv.

Ca şi în cazul precedent, se suprimă legăturile dintre suport şi rezervor. Gradientul de temperatură tz în suport, în lungul axei z, va avea o alură curbă şi va fi definit printr-o ecuaţie ce depinde de factorii enunţaţi (fig. 8, *a*).

Se cunoaşte că în punctul $z = 0$ temperatura suportului este egală cu cea a rezervorului tr şi că, la o distanţă oarecare za devine egală cu temperatura ambiantă.

Datorită variaţiei curbe a temperaturilor, fibrele mai reci vor fi întinse, iar cele mai calde comprimate, diagrama N_θ^R avînd aproximativ alura din figura 8, *b*.

Cum, însă, partea întinsă presupune alungire şi, deci, mărirea razei iniţiale, aducerea părţii superioare a suportului la dimensiunile sferei în stare răcită implică existenţa unor forţe de interacţiune R. Diagrama N_θ^R este reprezentată în figura 8, *c*. În punctul $z = 0$, N_θ trebuie să fie, însă, nul, deoarece deformaţiile finale ale suportului în punctul de legătură cu sfera sînt aceleaşi ca în cazul unei contracţii libere. Valorile lui R vor rezulta, prin urmare, din relaţiile:

$$z = 0$$

$$N_\theta = N_\theta^t + N_\theta^R = 0 \qquad (15)$$

În relaţiile (15) s-au neglijat deformaţiile produse de forţele R în mantaua sferică, acestea fiind mult mai mici decît cele produse în cilindru.

Însumînd diagrama din figura 8, *b* cu cea din figura 8, *c*, multiplicată cu R, rezultată din relaţiile (15), se obţine în suport diagrama finală.

Eforturile de interacţiune sferă—cilindru sînt cu atît mai mici cu cît za creşte, sistemul de izolare avînd un rol hotărîtor în această problemă.

Bibliografie

1. MATEESCU, D., Construcţii metalice speciale, Ed. Tehnică, 1962.
2. CARACOSTEA, D., Manual pentru calculul construcţiilor, 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
3. MAZILU, P. Statica construcţiilor. Ed. de Stat pt. Arhitectură şi Construcţii, 1955.
4. * * * IMCO. Recueil de regles à la construction et à l'equipement des navires transportant des gaz liquefies en vrac. Londra, 1976.

Intrat în redacţie: 20.VI.1983

MIHAI STRĂJESCU
SEVER JELERIU
FLORIN MARGINEANU
MARIA VOLOSNIC
MIHAI VICOL

Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. III

I. Fixarea azotului molecular în medii aprotice

Intriganta contradicție dintre inerția chimică a dinitrogenului și capacitatea unor microorganisme de a-l fixa din atmosferă, cu o eficiență remarcabilă, în condiții blînde de temperatură și presiune, a generat remarcabila reușită a lui Volpin și Shur [1], din anul 1964, privind descoperirea primului sistem de metale tranziționale, capabil să reducă N_2 în soluție. Ca agenți de reducere au fost utilizați compuși organomagnezieni ai aluminiului și litiului, hidruri de litiu-aluminiu și magneziu metalic [1–6]. Multe dintre aceste sisteme relativ simple fuseseră utilizate anterior drept catalizatori de polimerizare și în alte procese, dovedindu-se excepțional de reactive față de dinitrogen, fixîndu-l rapid la temperatura camerei și la presiune atmosferică.

Dacă primul sistem utilizat a redus catalitic N_2, stoichiometric, pînă la amoniac, sistemele ulterioare au făcut-o pînă la hidrazină, amine și amoniac, în medii aprotice. Paralel au fost realizate și sisteme care reduc N_2 în medii protice [7]. Totodată, primul complex cu dinitrogen sintetizat de către Allen și Senoff [8], în 1965, a fost punctul de plecare pentru chimia compușilor coordinativi cu azot molecular [9–11], care a adus lumină asupra mecanismului de fixare a azotului.

1. *Reducerea stoichiometrică a azotului molecular în sisteme chimice necatalitice*

Numeroasele lucrări privind sisteme de compuși de metale tranziționale capabile să reducă azotul molecular în solvenți aprotici au fost sistematizate într-o serie de monografii [12–15]. De regulă, aceste sisteme au doi componenți, dintre care unul, un compus de metal tranzițional pentru complexarea și activarea N_2 iar celălalt, un agent reducător, ca sursă de electroni pentru molecula de azot activată. În absența unuia dintre componenți, sistemul nu manifestă capacitate de reducere a azotului. Reacțiile chimice decurg la temperatura camerei, în solvenți oganici (eteri sau hidrocarburi). În tabelul 1 sînt prezentate cîteva sisteme fixatoare de azot.

Produsele finale ale reducerii N_2 sînt compuși de tip nitrură, care diferă de nitrurile metalelor obținute la temperaturi înalte din metale și azot și care prin hidroliză dau amoniac. În cîteva cazuri se formează hidrazină sau amine organice.

Reactivitatea sistemelor fixatoare de azot depinde de natura reactivilor, îndeosebi a metalului tranzițional, și de condițiile de reacție. O capacitate mare de reducere a N_2 este manifestată de către metalele tranziționale din grupele IV, V și VI ale sistemului periodic, și anume Ti, V, Cr, Mo și W. Foarte activi sînt compușii titanului. La prima serie de metale tranziționale, randamentul în amoniac descrește către finele seriei, paralel cu micșorarea tăriei legăturii metal—azot [27]. De regulă, compușii fierului sînt mai activi decît ai manganului, la fel ca cei ai titanului, față de ai zirconiului, iar sistemele cu Co, Ni, Pd, Pt și Cu au activitate mică sau sînt inactive în reducerea dinitrogenului.

Natura liganzilor metalului tranzițional este relativ variată, incluzînd halogeni, alcoxizi, acetilacetonă (acac), π-ciclopentadienil (Cp) și fosfine terțiare [5, 18, 21].

Un rol important îl are agentul reducător. Dintre nenumărații agenți de acest tip, ai fost folosiți frecvent unii compuși organometalici (*R*Mg*X*, *R*Li, R_3Al) [15, 18, 21, 28], hidruri metalice ($LiAlH_4$, LiH) [21], metale alcaline, alcalino-pămîntoase și pămînturi rare [18, 21, 23, 24, 29—31], amalgame (Li/Hg, Na/Hg) [25], radicali anionici și dianioni sau hidrocarburi aromatice [13, 18, 26, 29, 33–35] și hidrogen molecular. Dinitrogenul poate fi redus și electrochimic [29, 36]. Agentul de reducere se utilizează în exces de pînă la 60 de ori mai mare, pentru a se asigura viteze maxime de reacție, comparativ cu rapoartele stoichiometrice necesare pentru un randament maxim în amoniac (de exemplu: 4:1, în cazul $[Cp_2TiCl_2]$ + Li/Hg în THF [25] sau 2,5:1, în cazul $[TiCl_3(THF)_3]$ + Mg și $[VCl_3(THF)_3]$ + Mg în THF [23]).

În anumite condiții, dacă metalul tranzițional este într-o stare suficient de redusă, compușii care îl conțin pot reduce dinitrogenul. Este cazul compușilor $C_6H_6.TiCl_2.\ 2AlCl_3$ [37] sau $[Cp_2TiH]_2$ [34] și al altora similari [21, 38].

Randamentele în amoniac au fost mici la început (0,2–0,3 moli/mol de compus cu metal tranzițional, la p_{N_2} de 150 atm) [1, 21], dar, ulterior, prin modificarea sferei liganzilor, activitatea a crescut mult. S-a ajuns ca sistemul $[Cp_2TiCl_2]$ + EtMgBr în eter să producă 0,7 moli NH_3/mol $[Cp_2TiCl_2]$, la temperatura camerei și presiune atmosferică și chiar 1 mol NH_3, la presiuni mai mari ale N_2 [2, 21].

Activitatea sistemelor care conțin *R*Li, *R*Mg*X* și R_3Al ca agenți reducători depinde de natura radicalului *R*. Pentru sistemul $CrCl_3$ + *R*Mg*X* în eter [19, 21], ca și pentru mulți reactivi organomagnezieni, capacitatea de reducere a dinitrogenului se micșorează, de fiecare dată, cu pînă la două ordine de mărime, în seria:

$$n\text{-Bu} \sim n\text{-Pr} > \text{Et} \gg \text{Me} \sim \text{Ph} \sim \text{PhCH}_2$$

În reducerea N_2 manifestă activitate și combinațiile unor compuși ai Ti, V, Cr, Mo și Mn cu alchilaluminiul (catalizatorii tipici Ziegler pentru polimerizarea olefinelor) [1, 21].

Metalele prezintă o activitate reducătoare a N_2 considerabilă. De exemplu, magneziul activat cu MgI_2 în eter sau cu $MgBr_2$ împreună cu $[Cp_2TiCl_2]$, $[CpTiCl_3]$ sau $TiCl_4$ au produs 1–1,3 moli NH_3/mol compus cu Ti, la 20°C și p_{N_2} = 100 atm. Au fost descrise, de asemenea, sisteme active de tipul $[TiCl_3(THF)_3]$ + Mg (sau cu V) în THF, la presiune atmosferică (NH_3/MCl_3 = 1) [23], $FeCl_3$ + Mg, $[TiCl_4(THF)_2]$ + Mg, VCl_4 + Mg și $CrCl_2$ + Mg în THF [30, 31].

În timpul electrolizei unei soluții de Ti(O-*i*-Pr) și $AlCl_3$ în 1,2-dimetoxietan (DME), în atmosferă de N_2, prin trecerea curentului electric prin soluție timp de două zile, după hidroliză, au fost obținuți 0,1 moli NH_3/mol Ti [14].

Foarte active s-au dovedit sistemele cu radicali anionici, dianioni sau hidrocarburi aromatice ca reducători. Astfel,

Dr. ing. MIHAI STRĂJESCU, ing. SEVER JELERIU, dr. chim. FLORIN MĂRGINEANU și chim. MARIA VOLOSNIC, Institutul de Chimie Cluj-Napoca.
Dr. ing. MIHAI VICOL, Combinatul de Îngrășăminte Chimice — Piatra Neamț.

Tabelul 1

SISTEME FIXATOARE DE AZOT LA TEMPERATURA CAMEREI, ÎN MEDII APROTICE [5]

Nr. crt.	Sistemul (reactanții)	Raport molar	Solvent	Presiunea N_2, atm	Timp de reacție, h	Randament în NH_3 (mol/atom-g de metal tranzițional)	Bibliografie
1	$TiCl_4$ + EtMgBr	1:9	eter	100	11	0,12	[1]
2	$Ti(OEt)_4$ + EtMgBr	1:9	eter	100	10	0,08	[16]
3	$[TiCl_4(Ph_3P)_2]$ + EtMgBr	1:9	eter	150	10	0,10	[17]
4	$[Cp_2TiCl_2]$ + EtMgBr	1:9	eter	1	9	0,67	[2]
5	$[Cp_2TiCl_2]$ + EtMgBr	1:9	eter	150	31	0,93	[2]
6	$[Cp_2TiCl_2]$ + EtMgBr	1:9	THF	150	11	0,40	[2]
7	$[Cp_2TiCl_2]$ + *i*-PrMgCl	1:5	1,2-DME	1	1	0,52	[18]
8	$[FeCl_3(Ph_3P)_2]$ + EtMgBr	1:9	eter	150	10	0,03	[17]
9	$[VO(acac)_2]$ + EtMgBr	1:9	eter	100	10	0,12	[16]
10	$[MoO_2(acac)_2]$ + EtMgBr	1:9	eter	100	10	0,14	[16]
11	$[Cr(acac)_3]$ + EtMgBr	1:9	eter	100	10	0,03	[16]
12	$[Mn(acac)_3]$ + *i*-Bu_3Al	1:6	toluen	100	10	0,09	[16]
13	$[Ni(acac)_3]$ + *i*-Bu_3Al	1:6	toluen	100	10	0,04	[16]
14	$CrCl_3$ + *n*-PrMgBr	1:9	eter	150	11	0,30	[19]
15	$MoCl_5$ + *i*-PrMgCl	1:10	eter	10	2	0,16	[20]
16	WCl_6 + EtMgBr	1:9	eter	150	11	0,15	[1]
17	$MnCl_2$ + *i*-PrMgCl	1:50	eter	> 20	6	0,30	[20]
18	$TiCl_4$ + *n*-BuLi	1:9	n-heptan	100	11	0,29	[21]
19	$TiCl_4$ + PhLi	1:5	eter	100	24	0,53	[22]
20	$[Cp_2TiCl_2]$ + *n*-MeC_6H_4Li	1:5	eter	100	24	0,25	[21]
21	$CrCl_3$ + $LiAlH_4$	1:9	eter	150	12	0,07	[1]
22	$TiCl_4$ + Mg + MgI_2	1:14:5	Et_2O/C_6H_6	80—100	7	1,3	[21]
23	$[TiCl_3(THF)_3]$ + Mg	1:8:5	THF	1	2—3	1,0	[23]
24	$[Cp_2TiCl_2]$+Li(Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, La, Ce)	1:>2	THF	1	5—120	0,09—1,1	[24]
25	Cp_2TiCl_2 + Li(Mg)/Hg	1:>5	THF	1—150	72	>0,7	[18, 25]
26	$TiCl_4(VCl_3, CrCl_3, FeCl_2)$ + $C_{10}H_8$-Li^+	1:>5	THF	1—120	0,5—4	0,4—1,2	[13, 26]

produșii formați în timpul reducerii $TiCl_4$, VCl_3, $CrCl_3$ sau $[CpTiCl_2]$ cu litiu-naftalidă ($C_{10}H_8^-Li^+$) în exces, în THF, fixează N_2 la temperatura camerei [11], rezultînd mai mult de 1 mol NH_3/mol clorură metalică, la p_{N_2} = 120 atm sau la presiune atmosferică [39, 40]. Sistemul cu VCl_3 atinge randamentul de 2 moli NH_3/mol VCl_3, cel mai mare cunoscut pînă acum în sistemele stoichiometrice de fixare a azotului.

În sistemul $Ti(O-i-Pr)_4 + C_{10}H_8^-Na^+$ în THF sau diglimă, la 20°C și 1 atm, randamentul este de 1,3 moli NH_3/mol Ti [29], dar prin descompunerea repetată a produșilor de reacție, îndepărtarea NH_3 și adăugarea de agent reducător proaspăt, pentru refacerea parțială a activității sistemului, au fost obținuți 3,4 moli NH_3/mol Ti[41].

Puterea reducătoare a naftalidei devine insuficientă prin trecerea de la Ti, V și Cr către metalele mai puțin active [26], astfel încît randamentul în amoniac nu depășește 0,5 moli/mol $FeCl_3$, în cazul sistemului $FeCl_3 + C_{10}H_8^-Li^+$ în THF, chiar pentru un exces al agentului reducător de 25 ori față de necesarul stoichiometric, la 60°C și p_{N_2} = =100 atm. Înlocuind naftalida cu reducători mai puternici, cum sînt dianionii, naftalina sau 2,6-dimetilnaftalina, se formează pînă la 1 mol NH_3/mol $FeCl_3$. Randamentele în amoniac descresc paralel cu potențialele de reducere ale anionilor radicalici [42], pentru aducții cu Na ai difenilului, naftalinei, *p*-terfenilului și antracenului, în prezența $CrCl_3$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, în THF, în reacția cu N_2, la 20°C, p_N = = 100 atm, $ArH^{\div}Na^+/M$ = 6:1, după cum urmează:

$$[difenil]^{\div} > [naftalină]^{\div} > [p\text{-terfenil}]^{\div} > [antracen]^{\div}$$

În general, trecînd spre agenți de reducere mai puternici, se mărește domeniul metalelor tranziționale capabile să inducă reducerea N_2 la amoniac.

În anumite condiții, se formează și diverse cantități de hidrazină, alături de amoniac, după hidroliză [29]. Astfel, în reacția N_2 cu $Ti(O-i-Pr)_4$ și Na-naftalidă, în THF, pentru raportul $C_{10}H_8^{\div}Na^+/Ti$ = (5—6)/1, randamentul în N_2H_4 a fost de 0,15—0,19 moli/mol Ti. Raportul 2 NH_3/N_2H_4 s-a mărit de la 3,3 la 5,0, cu creșterea timpului de reacție la peste 90 min și a excesului de reducător pînă la 12:1, datorită reducerii hidrazinei la amoniac. În prezența $CoCl_2$, $MoCl_5$, WCl_6, $CrCl_3$ și $FeCl_3$ nu se formează hidrazină.

În sistemele $[Cp_2TiCl_2]$ ($[Cp_2TiCl]$) + $RMgX$ (R = Et, *i*-Pr; X = Br, Cl), în eter, la −60°C, în urma reacției cu dinitrogenul, s-a format și N_2H_4, iar la temperaturi mai mari de 0°C, NH_3 [15, 43]. Hidrazină a rezultat și din reacțiile altor sisteme similare incluzînd Mo(V) și Fe(III) [20, 28, 30, 35, 44, 45].

S-a constatat [21, 45] că CO, acetilenele și olefinele sînt inhibitori ai reducerii dinitrogenului în sistemele chimice

ca și în cele enzimatice. Cele două tipuri de sisteme sînt afectate, în mod asemănător, de către hidrogenul molecular [46]. Dinitrogenul poate inhiba fixarea chimică a azotului [21, 23, 24] sau poate lua parte la reducerea sa [10]. Efectul inhibitor al H_2 este rezultatul deplasării competitive a N_2 din sfera de coordinare a metalului tranziţional [47]:

$$[CoH(N_2)(PPh_3)_3] + H_2 \rightleftarrows [CoH_3(PPh_3)_3] + N_2$$

Au fost cercetate [48] şi reacţiile altor inhibitori ai nitrogenazei cu sisteme chimice.

Deşi cantităţile mici de dioxigen nu afectează considerabil fixarea azotului, cantităţile mari o fac pînă la anulare [21, 29, 49]. Preparatele de nitrogenază izolate din extracte din celulele libere ale bacteriilor fixatoare de azot (aerobe sau anaerobe) se inactivează în prezenţa O_2, deşi bacteriile însele leagă dinitrogenul direct din atmosferă, dar au, probabil, un mecanism de protecţie, care împiedică penetrarea O_2 către centrii activi ai enzimei.

Prin urmare, sistemele prezentate au activitate chimică mare în fixarea dinitrogenului, dar nu sînt catalitice. Curbele cinetice „randament în NH_3 — timp" sînt asemănătoare pentru diferite sisteme. Acestea au o alură crescătoare pînă la un moment dat, după care rămîn constante şi corespund, în acest punct, la (1—2) moli NH_3/atom metal tranziţional. Un raport stoichiometric $NH_3/M = 1$ poate indica existenţa complexului binuclear intermediar $[M \cdot N_2 \cdot M]$ în procesul de reducere a azotului (cazul sistemelor $[Cp_2TiCl_2] + RMgX$ în eter, $[TiCl_3(THF)_3]$ sau $[VCl_3(THF)_3]$ + Mg în THF sau $[Cp_2TiCl_2] + C_{10}H_8^{\cdot-}Li^+$ în THF). Raportul $NH_3/M = 2$ (cazul sistemului $VCl_3 + C_{10}H_8^{\cdot-}Li^+$ în THF) ar presupune existenţa, ca intermediar, a complexului mononuclear $[M-N_2]$ sau a dimerului său $\left[M\begin{smallmatrix}N_2\\N_2\end{smallmatrix}M\right]$. Valorile mai mici decît unitatea ale acestui raport pot semnifica pierderi de metal, iar cele între 1 şi 2 sugerează participarea ambelor specii cu N_2 menţionate.

Unele sisteme [21, 23, 24] necesită pentru reacţia de reducere a N_2 o anumită perioadă de inducţie, ceea ce face ca curbele cinetice să aibă o firmă specifică, deoarece există un anumit timp, la început, de reducere a compusului metalului tranziţional la o specie capabilă să lege coordinativ şi să activeze molecula N_2. Această etapă este proprie sistemelor cu metale tranziţionale în stări de oxidare mai înalte şi semnifică faptul că specia activă este, mai degrabă, un intermediar, şi nu produsul final al reducerii metalului.

Pierderea activităţii în timp poate avea mai multe cauze. De exemplu, la sistemul $[Cp_2TiCl_2]$ + EtMgBr, ar putea fi vorba de formarea dihidrurii paramagnetice a dinitrogenului inerte, $[Cp_2TiH_2]^{\cdot-}Mg^{X+}$, căreia îi corespunde, în spectrul RES, un semnal triplet [50]. Hidruri similare s-au constatat şi în alte cazuri [13, 24, 40, 50]. Hidrogenul necesar provine, după caz, din radicalul etil al reactivului Grignard sau din ciclurile Cp. Dezactivarea se mai poate datora reducerii excesive a derivaţilor cu alcoxid ai Ti(IV) la derivaţi ai Ti(0), inerţi la N_2[29], ca în sistemul $Ti(O-i-Pr)_4 + C_{10}H_8^{\cdot-}\ Na^+$, sau reducerii Ti(III) şi V(III) la un nivel sub Ti(II) şi V(II) [23], ca în sistemele $[TiCl_3(THF)_3]$ (sau V în locul Ti) + Mg.

Studiile cinetice sînt puţine, datorită complexităţii sistemelor fixatoare de azot. S-a arătat [51, 52] că viteza reducerii N_2 de către sistemul $[Cp_2TiCl_2]$ + EtMgBr(0,66 M) în eter, la $p_{N_2} > 0{,}67$ atm, urmează o ecuaţie de ordinul II în raport cu Ti şi este independentă de p_{N_2} şi de [EtMgBr], iar $E_{act} \sim$ $\sim 4 \pm 1{,}5$ kcal·mol^{-1}. Acestea, precum şi randamentul de 1 mol NH_3/mol $[Cp_2TiCl_2]$ indică faptul că dinitrogenul este activat de doi atomi Ti într-un complex binuclear $[Ti \cdot N_2 \cdot Ti]$. Rezultate asemănătoare au fost găsite [45] şi pentru sistemul $FeCl_3$ + PhLi în eter.

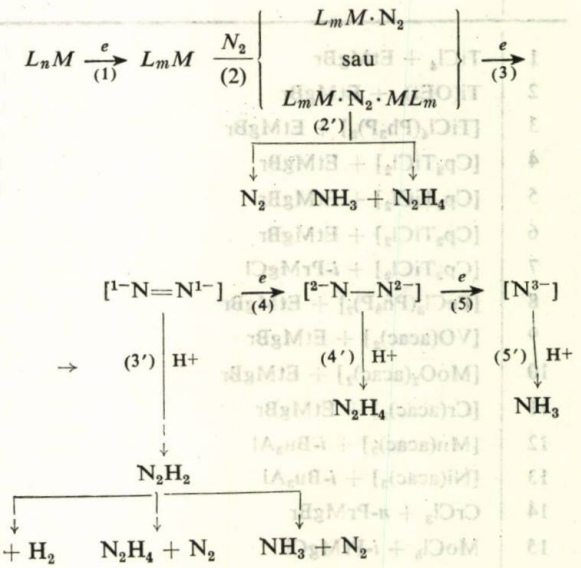
Pentru sistemele $[MCl_3(THF)_3]$ + Mg, în THF (M = Ti, V), reacţiile decurg [23] conform ecuaţiei:

$$2[MCl_3(THF)_3] + 5\ Mg + N_2 \longrightarrow 2[MNMg_2Cl_2(THF)] + MgCl_2 \cdot 4\ THF$$

În cazul M = Ti, cel mai studiat din punct de vedere cinetic, viteza de reacţie este de ordinul I în raport cu $[TiCl_3(THF)_3]$, [Mg] şi $[N_2]$, iar $E_{act} \sim 5$ kcal·mol^{-1}. Mecanismul implică reacţia rapidă şi reversibilă a N_2 cu specii dimere de Ti, gen $[Ti(II)]_2$ cu formarea complexului binuclear $[Ti(II) \cdot N_2 \cdot Ti(II)]$, urmată de reducerea ligandului N_2 de către Mg în treapta determinată de viteză.

2. *Mecanismul fixării necatalitice a N_2 în medii aprotice*

În pofida marii varietăţi de sisteme fixatoare de azot, a putut fi găsit [5] un mecanism comun de fixare reductivă a N_2, în conformitate cu următoarea schemă:



Etapele reducerii N_2 sînt: etapa diazenă $[^1-N=N^{1-}]$, etapa hidrazină $[^2-N—N^{2-}]$ şi etapa nitrură $[N^{3-}]$.

În prima etapă, compusul metalului tranziţional (L_nM) se reduce la specia (L_mM) capabilă să coordineze N_2. Structura speciilor active poate fi după caz [13, 15, 18, 24, 25, 28, 29, 34, 52] corespunzătoare σ-alchil sau σ-arilderivaţilor metalelor tranziţionale (la sistemele bazate pe compuşi organometalici ai Li, Mg sau Al), monoalchiltitanocenelor $[Cp_2TiR]$ sau $[Cp_2TiR]_2$ (la $[Cp_2TiCl_2] + RMgX$ în eter) sau titanocenului $[Cp_2Ti]_2$ sau monomerului său $[Cp_2Ti]$ (la sistemele bazate pe $[Cp_2TiCl_2]$ şi metale sau naftalide ca agenţi reducători) etc. În general, structura speciilor active rămîne o problemă deschisă.

În etapa a doua, speciile active reacţionează cu N_2 pentru a forma un complex mononuclear sau binuclear. Au fost observaţi [53] complecşi cu multe metale tranziţionale (Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ni), ca, de exemplu, $[(Cp_2TiPr-i)_2N_2]$ în sistemul $[Cp_2TiCl]_2 + i$-PrMgCl, în eter [15], $[\{(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(N_2)\}_2(N_2)]$ în sistemul $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrCl_2]$ + Na/Hg, în toluen [54], *cis*-$[Cr(N_2)_2 \cdot (Me_3P)_4]$ în sistemul $CrCl_3$ + Mg + Me_3P [55], în THF sau $[CoH(N_2)(Ph_3P)_3]$ în sistemul $[Co(acac)_3] + i$-Bu_3Al + + Ph_3P, în eter [47]. Reactivitatea ligandului N_2 în aceşti complecşi variază mult [10].

Confirmarea coordinării N_2 la metalul tranziţional, ca fază intermediară în fixarea azotului, a venit, pentru prima oară, de la studiul sistemelor cu derivaţi ciclopentadienilici ai titanului. Astfel, din reacţia N_2 cu $[Cp_2TiCl_2]$ sau $[Cp_2TiCl]$ + i-PrMgCl, în eter, la temperaturi joase (—70° . . . —100°C) a rezultat [15] un intermediar cu dinitrogen, de culoare albastră, instabil ($\Delta H = -5$ kcal·mol^{-1}), cu structură în punte, centrosimetrică $[Cp_2-Ti(R)-N\equiv N-Ti(R)Cp_2]$, ($R$=$i$—Pr). Acesta, tratat cu HCl, eliberează N_2, dar în exces de i-PrMgCl, la —60°C, prin hidroliză, dă hidrazină, iar la temperaturi mai mari, amoniac.

Complexul $[\{Cp_2TiAr\}_2(N_2)]$ [56] este mai stabil, rezultă din interacţiunea $[Cp_2TiAr]$ cu N_2, în toluen, la —78°C şi, prin tratarea cu naftalidă de Na, i-PrMgCl sau n-BuLi, urmată de hidroliză, produce hidrazină sau amoniac.

În continuare, după activarea moleculei N_2 prin coordinare în complecşii menţionaţi, are loc reducerea N_2 (etapele 3—5). Reacţia decurge în minimum trei etape, formîndu-se intermediari cu diazenă, hidrazină şi în final o nitrură care prin hidroliză formează amoniac. Intermediarul cu diazenă a

fost pus în evidență la reacția N_2 cu sistemul $[Cp_2TiCl]$ + MeMgI, în eter [15], cînd, la −100°C s-a format complexul instabil, bleu, $[\{Cp_2TiMe\}_2(N_2)]$ dar care, la −70°C trece într-un produs paramagnetic, negru, cu structura $Cp_2Ti-N=N-TiCp_2$. Ultimul, tratat cu HCl, la −60°C, în metanol, produce cantități echimolare de N_2 și N_2H_4 provenite, evident, din disproporționarea diazenei, N_2H_2. Un complex paramagnetic, $[(Cp_2Ti)_2N_2MgCl]$, în care dinitrogenul se află într-o stare mai redusă, se obține din reacția N_2 cu $[Cp_2TiCl_2]$ și *i*-PrMgCl, în eter, la −60°C [58]. Prin hidroliză în HCl/EtOH, la −60°C, se formează hidrazină ($\eta > 80\%$). Prin tratarea complexului paramagnetic cu i-C_3H_7MgCl în exces, în eter, la 20°C, poate fi izolat complexul nitrură, $[Cp_2TiN(MgCl)_2]$, care prin hidroliză dă amoniac [15]. Transformarea în etape a ligandului N_2 a fost observată și în cazul reacției dintre $\{[Cp_2TiAr]_2(N_2)\}$ și naftalida de sodiu, în THF, constatîndu-se [28] că legăturile Ti−Ar rămîn neafectate în timp ce două din cele patru cicluri Cp(ciclopentadienil) sînt eliminate.

În reducerea N_2, pot fi intermediari și complecșii cu N_2 coordinat lateral, așa cum s-a dovedit în cazul unui complex binuclear de nichel $\{[(PhLi)_3Ni]_2N_2 \cdot 2\,Et_2O\}_2$ (d_{N-N}=1,35Å) provenit din reacția N_2 cu Ni(CDT) + PhLi, în eter, la 0°C (CDT = *trans*-1,5,9-ciclodecatrien) [60, 61] sau în cazul complexului paramagnetic, mononuclear, cu N_2 legat tot lateral $[Cp_2Zr(N_2)R]$ ($R = (Me_3Si)_2CH$) rezultat din reacția N_2 cu $[Cp_2Zr(Cl)R]$ și Na/Hg, în THF, la 20°C [62]. Ultimul complex cu N_2 tratat cu HCl uscat, eliberează circa 20% din azot sub formă de hidrazină cu urme de amoniac, fapt ce indică un transfer considerabil de electroni de la Zr către ligandul N_2.

Produșii nitrură ai reducerii N_2 corespund, de exemplu, complexul $[N(TiCl_2 \cdot 2\,AlCl_3)_3 \cdot C_6H_6]$ obținut prin termoliza amestecului de N_2 cu $[C_6H_6 \cdot TiCl_2 \cdot 2\,AlCl_3]$ [37] sau de N_2 cu $[MCl_3-(THF)_3] + Mg$, în THF (M = Ti, V) cînd au fost obținuți compuși nitrură, diamagnetici, de tipul $[MNMg_2(THF)]$. Toți aceștia, prin hidroliză, dau cantități stoichiometrice de amoniac.

Etapa finală este hidroliza produșilor. De la intermediarul nitrură se obține direct NH_3. Hidroliza decurge lent în cazul alcoolilor, apei și acizilor diluați, ca sursă de protoni. Hidrazina ligand se descompune complet, viteza și sensul descompunerii depinzînd de natura metalului tranzițional, de pH și de alți factori. Intermediarul diazenă se descompune și mai complicat, în funcție de pH, natura mediului de reacție etc., putînd produce amestecuri de $N_2 + H_2$, $N_2 + N_2H_4$ sau (și) $N_2 + NH_3$. Deci, hidroliza este foarte sensibilă la condițiile în care este realizată, diferențe minore în ceea ce privește natura agenților de hidroliză ducînd la rezultate total diferite.

În concluzie, hidrazina și amoniacul pot fi obținute fie prin disproporționarea diazenei, fie prin descompunerea hidrazinei, fie din nitrură.

II. Fixarea dinitrogenului în sisteme catalitice

Sistemele fixatoare de azot descrise pînă aici sînt necatalitice, deoarece în reacția de fixare a N_2, pe de o parte, compusul activ al metalului tranzițional se pierde ireversibil sub formă de nitrură, în final, și, pe de altă parte, deoarece compusul activ al metalului tranzițional în starea de oxidare joasă este instabil. Marea afinitate a metalului pentru azot, favorabilă de altfel scindării moleculei N_2, împiedică regenerarea speciilor active și, în consecință, face reducerea N_2 necatalitică. Pentru a face procesul să fie catalitic, este necesară realizarea condițiilor scindării legăturilor azot—metal tranzițional în produșii nitrură.

În solvenți aprotici, pentru ruperea legăturilor nitrură, au fost utilizați acizi Lewis, aprotici, puternici, precum clorura de aluminiu; ca agent reducător a fost folosit aluminiul metalic, iar drept catalizatori, compușii de titan [37]. Cîteva rezultate privind reducerea catalitică a dinitrogenului în medii aprotice sînt date în tabelul 2.

Randamentul în NH_3, format prin hidroliză, crește constant cu cantitatea de amestec de Al + $AlBr_3$, în prezența $TiCl_4$, $TiBr_4$ sau $Ti(OBu)_4$, depășind valoarea de 200 moli NH_3/mol compus de titan. Deoarece în absența halogenurii de titan nu are loc nici o reacție, rezultă că aceasta este un catalizator pentru reducerea N_2 de către aluminiu.

Halogenurile altor metale tranziționale, precum $ZrCl_4$, VCl_3, $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $CoCl_2$, $NiBr_2$, s-au dovedit inactive în aceste condiții.

Cel mai bun solvent este benzenul, pe cînd eterii dezactivează rapid sistemele. Reacția poate fi realizată și fără solvent, în bromură de aluminiu topită (p.t. = 97,5°C).

Viteza de reacție și cantitatea maximă de dinitrogen fixat sînt dependente de cantitatea de bromură de aluminiu. Raportul $AlBr_3$/Al este necesar să fie de minimum 3:1, deoarece bromura se consumă pentru ruperea legăturilor metal—nitrură. În absența $AlBr_3$, sistemele devin necatalitice și, în general, nici nu mai reduc dinitrogenul.

Tabelul 2

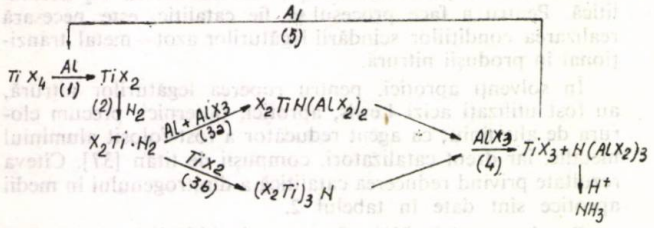
REZULTATE ALE REDUCERII CATALITICE A N_2 DE CĂTRE Al ȘI HIDRURI DE Al [37, 63]

Nr. crt.	Sistemul	Raportul molar al reactanților	Timpul de reacție, h	Randament în NH_3	
				moli / mol Ti	%, raportat la agentul reducător
1	$TiCl_4 + Al + AlBr_3$	1:6:0	8	0,02	0,4
		1:6:2	8	1,3	23
		1:12:33	14	10,7	92
		1:150:200	30	95	64
		1:600:1000	30	286	48
2	$TiBr_4 + Al + AlBr_3$	1:116:370	45	74	64
3	$Ti(OBu)_4 + Al + AlBr_3$	1:150:250	36	105	70
4	$C_6H_6 \cdot TiCl_2 \cdot 2AlCl_3 + Al + AlBr_3$	1:150:250	30	115	77
5	$TiCl_4 + LiAlH_4 + AlBr_3$	1:4:44	14	3,7	74
		1:16:120	40	19,8	94
		1:300:1500	40	125	31
6	$Ti(OBu)_4 + LiAlH_4 + AlBr_3$	1:16:90	40	17,6	84
7	$TiCl_4 + LiAlH_4 + AlBr_3 + AlCl_3$	1:300:1500:690	35	100	25

p_{N_2} = 100 atm; $t°$ = 130°C cu excepția ultimului sistem la care $t° \sim$ 70°C

Mecanismul de reacție implică mai întîi reducerea Ti(IV) la Ti(II), ultimul fiind catalizatorul reacției de reducere a N_2. Faptul este confirmat de activitatea complexului $[C_6H_6 \cdot TiCl_2 \cdot 2\,AlCl_3]$, provenit din încălzirea $TiCl_4$ cu amestecul $Al + AlCl_3$, care, prin reacție cu N_2, dă o nitrură de Ti(II), cu compoziția $[N(TiCl_2 \cdot 2\,AlCl_3)_3 \cdot C_6H_6]$, prin a cărei hidroliză rezultă o cantitate stoichiometrică de amoniac. Adăugat, în cantități mici, la un amestec $Al + AlBr_3$, complexul $[C_6H_6 \cdot TiCl_2 \cdot 2\,AlCl_3]$ reduce catalitic N_2. În topitură de $AlBr_3$, funcția catalitică este asumată de către $TiCl_2$ sub forma unui aduct, $TiX_2 \cdot 2\,AlBr_3$.

Schema mecanismului de reacție [5] se prezintă astfel: (1)-formarea catalizatorului; (2)—coordinarea N_2; (3a)-reducerea N_2 coordinat de către Ti(II) și Al sau (3b)—de către Ti(II); (4)—ruperea legăturilor Ti—nitrură de către $AlBr_3$ cu formare de $X_3Ti(III)$ și nitrură, care prin hidroliză dă NH_3 și (5)—regenerarea catalizatorului.



(AlX_3 nu apare în produși pentru a simplifica schema; se consideră un complex mononuclear $X_2Ti.N_2$).

Reducerea N_2 decurge în trepte, trecînd, de exemplu, prin starea de hidrazină, în etapele (3a) sau (3b).

Reacția globală poate fi exprimată prin următoarea ecuație:

$$N_2 + 2Al + 4AlX_3 \xrightarrow{Ti(II)} 2[N(AlX_2)_3]$$

Un alt sistem catalitic a fost obținut prin substituirea Al cu $LiAlH_4$. Și aici catalizatorul îl reprezintă compușii de Ti(II). Pentru randamente mari în NH_3, este necesar un exces de 5—6 moli $AlBr_3$/mol $LiAlH_4$. Hidrura de Li—Al se comportă ca un donor de patru electroni, adică raportul stoichiometric $LiAlH_4$:N_2 este egal cu 3:2. În absența compușilor de titan nu se formează NH_3. Temperatura de lucru este mai mare de 100°C, deoarece sub această temperatură topitura de $AlBr_3$, care servește ca mediu de reacție, se solidifică, excepție făcînd eutecticul $AlBr_3$: $AlCl_3$ = 2,17:1, cu p.t = 67°C, care, la 70°C, dă pînă la 100 moli NH_3/mol catalizator, și mixtura de topitură de $AlCl_3$—$AlBr_3$ — benzen, care operează la 30°C, dînd 5 moli NH_3/mol Ti.

Un sistem catalitic a inclus $Ti(O-i-Pr)_4$, $Al(O-i-Pr)_3$ și naftalină, în 1,2-DME, utilizînd curent electric ca reducător, într-o celulă de electroliză cu anod de aluminiu și catod de nichel—crom. S-au format pînă la 3 moli NH_3/mol Ti, în 11 zile, la 20°C. Naftalina este transportor de electroni, iar $Al(O-i-Pr)_3$ acid Lewis.

Prin urmare, unele sisteme pot reduce catalitic N_2 în prezența unui acid aprotic, eficiența acestora depinzînd de natura compusului cu metal tranzițional, a acidului Lewis și de alți factori. În condiții optime, randamentele în NH_3 pot atinge valoarea de sute de moli per mol catalizator, la un grad de conversie a agentului reducător de 100%.

Mecanismul catalitic descris este propriu și unor sisteme catalitice care operează în medii protice.

Realizarea reacțiilor catalitice la temperaturi joase, cu utilizarea H_2 pentru reducerea N_2, este deosebit de importantă. În multe sisteme de fixare reductivă a N_2, H_2 este un inhibitor [5, 37], dar se cunosc și sisteme în care H_2 este un promotor [16, 21]. Astfel, în sistemul omogen, necatalitic, $Ti(OEt)_4 + i\text{-}Bu_3Al$, în toluen, randamentul în NH_3 crește de aproape două ori în prezența H_2 (N_2:H_2 = 3:1). O creștere de 3—5 ori a randamentului în NH_3 a fost observată în cazul sistemelor $Ti(OBu)_4 + i\text{-}BuAl$, în toluen și *n*-heptan și $Ti(OEt)_4 + i\text{-}Bu_3Al$ în ciclohexan, prin înlocuirea N_2 cu un amestec $N_2 + H_2$ (5:1). În aceste reacții, la reducerea N_2 participă și H_2.

Prin introducerea H_2 în sistemul necatalitic $TiX_4 + i\text{-}Bu_3Al$ (X = Cl, BuO) alături de $AlBr_3$, acesta devine catalitic, producînd pînă la 10—15 moli NH_3/mol TiX_4 [63]. Și aici H_2 participă direct la reacție.

Sistemele discutate pot cataliza sinteza amoniacului în fază gazoasă, din $N_2 + H_2$ [64—70]. Au fost cercetate sisteme cu ftalocianine, acetilacetonați și halogenuri de Fe, Ru, Os, Mo, Co și Ti [64, 65, 70], cu compuși stratificați ai grafitului cu Fe, Os, $FeCl_3$, $RuCl_3$, $OsCl_3$ și $MoCl_5$ [69] și cu Ru, Os, Fe, Co Re și Mo metalic pe diverși suporți [64—68]. Ca agenți reducători au fost utilizate metalele alcaline și naftalidele lor și compușii organometalici ai Li și Mg. Unele sisteme ca Ru/C + K sau ferftalocianină + Na hidrogenează N_2 la 100—150°C, dar marea majoritate o fac la temperaturi de peste 200°C. Se pare că reacția de sinteză decurge pe atomii metalului tranzițional, încărcați negativ, stabilizați prin interacțiunea cu ligandul conjugat sau cu suportul. Confirmarea acestui fapt provine din evidențierea unor complecși de suprafață cu N_2, prin spectrofotometrie în infraroșu ($\nu_{N\equiv N}$ = = 2020 cm^{-1}) [68] și izolarea combinației $[KRuN_2]_n$ [71], care prin hidroliză produce hidrazină 10%. Aceste sisteme de fixare a N_2 fac tranziția între sistemele omogene și cele eterogene.

III. Fixarea azotului sub formă de compuși organici cu azot, în medii aprotice

Acest mod de conversie a azotului molecular ar putea deveni o cale nouă pentru sinteza compușilor organici cu azot.

În 1966, din reacția N_2 cu $[Cp_2TiCl_2]$ ($[Cp_2TiPh_2]$) + PhLi în exces, în eter, chiar la temperatura camerei și la presiune atmosferică, printre produșii de hidroliză au fost găsite și cantități apreciabile de anilină [72], ($PhNH_2$/Ti = 0,03; NH_3/Ti = 0,17). Randamentele se îmbunătățesc cu creșterea presiunii ($PhNH_2$/Ti = 0,15, NH_3/Ti = 0,65 la p_{N_2} = 100 atm). La fel se comportă și $[CpTiCl_3]$, $Ti(OBu)_4$, $TiCl_4$. Ineficiente sînt clorurile de V(IV), Cr(III), Mo(V) și W(VI) și inactive, halogenurile de Zr (IV), Mn(II), Fe(III) Co(II) și Ni(II).

Din reacția N_2 cu $[Cp_2TiCl_2]$ + *p*-tolillitiu, în eter, rezultă *p*-toluidină și urme de *m*-izomer, iar *m*-tolillitiul dă *m*-toluidină și urme de *p*-izomer [73]. Dinitrogenul se leagă de acel atom de carbon care este legat la metal în compusul inițial organolitic. În cazul aril-litiului *o*-substituit, se obțin amine izomere [21, 73].

Sisteme deosebit de active se obțin din tratarea diariltitanocenelor $[Cp_2TiAr_2]$ cu unele metale din grupele I și II principale (Li, Na și Mg) [5]. La temperatura camerei, în soluții eterice (THF, dietileter etc.), se obține anilină din $[Cp_2TiPh_2]$, *p*-toluidină din $[Cp_2Ti(p\text{-}MeC_6H_4)_2]$ și *m*-toluidină din $[Cp_2Ti(m\text{-}MeC_6H_4)_2]$, alături de NH_3.

Formarea aminelor prin aceste reacții decurge, probabil, prin inserția dinitrogenului în legătura Ti—Ar a unor derivați ai titanului în starea de oxidare joasă [72, 73], conform schemei:

$$Li_mTi-Ar + N_2 \longrightarrow L_mTi\begin{matrix}Ar\\N_2\end{matrix} \longrightarrow L_mTi-N=N-Ar \xrightarrow[(2)\ H^+]{(1)\ [e]} ArNH_2 + NH_3$$

sau

$$2L_mTi-Ar + N_2 \longrightarrow L_mTi\begin{matrix}Ar\\\cdot N_2\cdot\\Ar\end{matrix}TiL_m \longrightarrow L_mTi\begin{matrix}Ar\\|\\N-N\\|\\Ar\end{matrix}TiL_m \xrightarrow[(2)\ H^+]{(1)\ [e]} 2ArNH_2$$

Derivatul arilazo sau arilhidrazo rezultat suferă apoi o scindare reductivă.

Un alt mecanism posibil implică [72] atacul nucleofilic direct asupra ligandului N_2 în complexul cu dinitrogen intermediar de către un carbanion aril (din ArLi) urmat de reducerea grupei ArN=N, legată de titan [74, 75].

Formarea aminelor a fost observată și în reacția N_2 cu derivați de σ-ariltitan, în absența unor agenți de reducere speciali [76].

Amoniac şi mici cantităţi de anilină se obţin şi prin descompunerea termică, sub presiune de N_2, a $[Cp_2TiPh_2]$ în eter sau hidrocarburi aromatice [76], dar după un mecanism diferit de cel anterior.

A fost cercetată şi posibilitatea de a sintetiza amine direct din N_2 şi hidrocarburi aromatice. Astfel, prin reacţia N_2, la temperatura camerei, cu un amestec de $TiCl_4$, naftalină şi litiu (sodiu), în THF, rezultă NH_3 şi amine, ca α-naftilamina, 5,8-dihidro-α-naftilamina, 5,6,7,8-tetrahidro-α-naftilamină şi β-naftilamină, iar din difenil au fost obţinute *o*- şi *p*-aminodifenil [21]. În mod similar, din N_2 şi diariltitanocene rezultă cantităţi mici de amine, în benzen sau toluen.

Pentru prepararea compuşilor organici cu azot au fost încercate şi nitrurile formate din fixarea N_2, în medii aprotice [14]. În acest sens, produşii reducerii N_2 cu $[Cp_2TiCl_2]$, în exces de magneziu sau naftalidă de sodiu, în THF, nu au fost hidrolizaţi, ci trataţi cu dietilcetonă în exces. S-a format 3-pentil- şi di(3-pentil)amina, cu un randament de pînă la 50%. La fel, di-*n*-butilcetona dă 5-nonil-şi di-(5-nonil)amina; ciclohexanona dă ciclohexil- şi diciclohexilamina; benzaldehida dă benzilamina, iar clorura de benzoil dă benzonitrilul. Au fost găsite şi alte reacţii analoage [77], ca, de exemplu, cea dintre nitrurile formate din reducerea N_2 de către $[Cp_2TiCl_2]$ + Mg şi MCl_4 + Mg (M=Ti,V), în THF, şi CO_2 pentru a da complecşi cu izocianat, cu compoziţia $[Cp_2Ti(NCO)]$, respectiv $[(THF)_3Cl_2Mg_2OM(NCO)]$. Aceştia trataţi cu acizi, au dat CO_2 şi NH_3, iar cu CH_3I s-a obţinut metilizocianat.

IV. Concluzii asupra fixării reductive a dinitrogenului în medii aprotice

O serie de compuşi ai unor metale tranziţionale sînt capabili să inducă diverse reacţii de reducere a dinitrogenului, în medii aprotice, la temperatura camerei, pînă la amoniac, hidrazină sau amine.

Prima etapă într-un astfel de proces este coordinarea dinitrogenului la metalul tranziţional, într-un compus al acestuia.

Este evidentă asemănarea dintre sistemele enzimatice naturale şi modelele descrise. În ambele, sînt implicate metale tranziţionale printre care Mo şi V, care se găsesc în centrul activ al sistemelor vii. Reducerea dinitrogenului se efectuează la potenţiale, de regulă, mai negative decît al dihidrogenului. Inhibitorii sînt, de asemenea, comuni.

Produsul final al reducerii azotului este, în ambele cazuri, amoniacul, cu deosebirea că în sistemele descrise, în medii aprotice, este necesară hidroliza pentru eliberarea amoniacului. Se prea poate ca şi în sistemele naturale fixarea azotului să decurgă tot într-un mediu aprotic, pelicular, creat de înconjurarea hidrofobică a centrului activ. În acest caz, transferul electronilor către dinitrogenul activat şi transportul protonului către produşii de reacţie sînt separate în timp, ca şi în reacţiile descrise în sistemele chimice, în medii aprotice.

Bibliografie

1. VOLPIN, M. E., SHUR, V. P., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **156**, 1964, p. 1102.
2. VOPLIN, M. E., SHUR, V. B., ILATOVSKAYA, M. A., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., **1964**, p. 1728.
3. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., BICHIN, L. P., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., **1965**, p. 720.
4. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., Nature, **209**, 1966, p. 1236.
5. CHATT, J., da CAMARA PINA, L. M., RICHARDS, R. L. (Eds.), „New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation", Academic Press, London, 1980.
6. NEWTON, W., POSTGATE, J. R., RODRIGUEZ-BARRUECO, C. (Eds.), „Recent Developments in Nitrogen Fixation", Academic Press, New York, 1977.
7. DENISON, N. T., SHUVALOV, V. F., SHUVALOVA, N.I., SHILOVA, A. K., SHILOV, A. E., Kinet. Katal., **11**, 1970, p. 813.
8. ALLEN, A. D., SENOFF, C. V., Chem. Commun., **1965**, p. 621.
9. STRĂJESCU, M., BLĂJAN, R., JELERIU, S., VOLOSNIC, M., MĂRGINEANU, F., VICOL, M., Rev. Chimie, **34**, nr. 3, 1983, p. 264.
10. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., VOLOSNIC, M., MĂRGINEANU, F., VICOL, M., Rev. Chim., **34**, 1983, p. 82
11. STRĂJESCU, M., TEODOR, F., „Elemente de chimie bioanorganică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
12. MURRAY, R., SMITH, D. C., Coord. Chem. Rev., **3**, 1968, p. 429.
13. HENRICI-OLIVÉ, G., OLIVÉ, S., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **8**, 1969, p. 650.
14. Van TAMELEN, E. E., Acc. Chem. Res., **3**, 1970, p. 361.
15. SHILOV, A. E., Uspekhi Khim., **43**, 1974, p. 863.
16. VOLPIN, M. E., ILATOVSKAYA, M. A., LARIKOV, E. I., KHIDEKEL, M. L., SHVETSOV, YU. A., SHUR, V. B., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **164**, 1965, p. 331.
17. VOLPIN, M. E., CHAPOVSKAYA, N. K., SHUR, V. B., Izvest. Akad Nauk S.S.S.R., Ser. Khim. 1966, p. 1083.
18. BRINTZINGER, H. H., „Proc. 1-st Internat. Symp. Nitrogen Fixation", Pullman, Washington, 1976, I, p. 33.
19. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., Vestn. Akad. Nauk S.S.S.R., **1965**, p. 51.
20. BROITMAN, M. O., DENISOV, N. T., SHUVALOVA, N. I., SHILOV, A. E., Kinet, Katal., **12**, 1971, p. 504.
21. BECKER, E., TSUTSUI, M. (Ed.), „Organometallic Reactions", Wiley, New York, I., 1970, p. 55.
22. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., KUDRYAVTSEV, R. V., PRODAYKO, L. A., Chem. Commun., **1968**, p. 1038.
23. YAMAMOTO, A., GO, S., OOKAWA, M., TAKAHASHI, M., IKEDA, S., KEN, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1972, p. 3110.
24. BAYER, E., SCHURIG, V., Chem. Ber., **102**, 1969, p. 3378.
25. UNGURENASU, C., STREBA, S., J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1972, p. 3753.
26. BELL, L. G., BRINTZINGER, H. H., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 4464.
27. JUZA, R., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **9**, 1966, p. 81.
28. VAN DER VEIJ, F. W., SCHOLTENS, H., TEUBEN, J. H., J. Organomet. Chem., **127**, 1977, p. 299.
29. VAN TAMELEN, E. E., Acc. Chem. Res., **3**, 1970, p. 361.
30. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B., SOBOTA, P., J. Organometallic Chem., **46**, 1972, p. 339.
31. SOBOTA, P., JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B., J. Organometallic Chem., **131**, 1977, p. 341.
33. GRAY, D. R., BRAUBAKER, C. H., Chem. Commun., **1969**, p. 1239.
34. BERKAW, J. E., MARVICH, R. H., BELL, L. G., BRINTZINGER, H.H., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 1219.
35. RUMMEL, S., Z. Chem., **16**, 1976, p. 288.
36. AKERMARK, B., ALMEMARK, M., Acta Chem. Scand., **29 A**, 1975, p. 155.
37. VOLPIN, M. E., ILATOVSKAYA, M. A., KOSYAKOVA, L. V., SHUR, V. B., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **180**, 1968, p. 103.
38. VAN DER WEIJ, F. W., TEUBEN, J. H., J. Organometallic Chem., **105**, 1976, p. 203.
39. HENRICI-OLIVÉ, G., OLIVÉ, S., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **6**, 1967, p. 879.
40. HENRICI-OLIVÉ, G., OLIVÉ, S., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **7**, 1968, p. 386.
41. VAN TAMELEN, E. E., FECHTER, R. B., SCHNELLER, S. W., BOCHE, G., GREELY, R. H., AKERMARK, B., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 1551.
42. STREITWIESER, A., Jr., „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1962.
43. SHILOV, A. E., SHILOVA, A. K., Zhur. Fiz. Khim., **44**, 1970, p. 288.
44. BORODKO, YU. G., BROITMAN, M. O., KACHAPINA, L. M., SHILOV, A. E., UKHIN, L. YU., Chem. Commun., **1971**, p. 1185.
45. TCHOUBAR, B., SHILOV, A. E., SHILOVA, A. K., Kinet. Katal., **16**, 1975, p. 179.
46. HARDY, R. W. F., BURNS, R. C., PARSHALL, G. W., în EICHORN, G.B., (Ed.), „Inorganic Biochemistry", 2, Elseivier, Amesterdam, 1973.
47. YAMAMOTO, A., KITAZUME, S., PU, L. S., IKEDA, S., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 371.
48. VAN TAMELEN, E. E., RUDLER, H., BJORKLUND, C., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 371.
49. VAN TAMELEN, E. E., BOCHE, G., GREELEY, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 1677.
50. BRINTZINGER, H., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1969, p. 6871.
51. MASKILL, R., PRATT, J. M., Chem. Commun., 1967, p. 950.
52. MASKILL, R., PRATT, J. M., J. Chem. Soc. (A), **1968**, p. 1914.
53. CHATT, J., DILWORTH, J. R., RICHARDS, R. L., Chem. Rev., **78**, 1978, p. 589.
54. MANTIQUEZ, J., SANNER, R. D., MARSH, R. E., BERCAW, J.E., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 8 351.
55. KARSCH, H. H., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **16**, 1977, p. 56.
56. TEUBEN, J. H., J. Organometallic Chem., **57**, 1973, p. 159.
57. IVLEVA, I. N., SHILOVA, A. K., SALIENKO, S. I., BORODKO, YU. G., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **213**, 1973, p. 116.
58. BORODKO, YU. G., IVLEVA, I. N., KACHAPINA, L. N., KVASHINA, E. F., SHILOVA, A. K., SHILOV, A. E., Chem. Commun., **1973**, p. 169.
59. VAN DER WEIJ, F. W., TEUBEN, J. H., J. Organometallic Chem., **120**, 1976, p. 223.
60. IONAS, K., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **12**, 1973, p. 997.
61. KRUGER, C., TSAY, Y. H., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **12**, 1973, p. 998.
62. GYNANE, M. J. S., JEFFERY, J., LAPPERT, M. F., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, p. 34.
63. VOLPIN, M. E., ILATOVSKAYA, M. A., SHUR, V. B., Kinet. Katal., **11**, 1970, p. 333.
64. SUDO, M., ICHIKAWA, M., SOMA, M., ONISHI, T., TAMARU, K., J. Phys. Chem., **73**, 1969, p. 1174.
65. TAMARU, K., Catalysis Rev., **4**, 1970, p. 161.
66. OZAKI, A., AIKA, K., HORI, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1971, p. 3216.
67. AIKA, K., OZAKI, A., J. Catalysis, **35**, p. 1974, p. 61.
68. OH-KITA, M., AIKA, K., OZAKI, A., URABE, K., Chem. Commun., **1975**, p. 147.
69. VOLPIN, M. E., NOVIKOV, YU. M., POSTNIKOV, V. A., SHUR, V.B., BAYERL, B., KADEN, L., WAHREN, M., DMITRIENKO, L. M., STUKAN, R. A., NEFEDEV, A. V., Z. Anorg. Allg. Chem., **428**, 1977, p. 231.
70. KARPOV, V. V., KOZUB, G. I., Kinet. Katal., **17**, 1976, p. 1334.
71. OHYA, A., URABE, K., OZAKI, A., Chem. Lett., **3**, 1978, p. 233.
72. VOLPIN, M.E., SHUR, V. B., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1966, p. 1873.
73. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., KUDRYAVTSEV, R. V., Chem. Commun., 1968, p. 1038.
74. SELLMAN, D., WEISS, W., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **16**, 1977, p. 880.
75. SELLMAN, D., WEISS, W., Angew. Chem. (Internat. Edn.), **17**, 1978, p. 279.

Intrat în redacţie: 21.VI.1983

IULIANA POPOVICI, VASILE DORNEANU, MARIA STAN şi RODICA CUCIUREANU

Determinarea spectrofotometrică a Nitrazepamului

Pe linia cercetărilor întreprinse asupra aspectelor analitice a unor medicamente din clasa 1,4-benzodiazepinelor [1,2], în această lucrare se propune o nouă metodă spectrofotometrică de determinare, în domeniul vizibil a Nitrazepamului (7-nitro-5-fenil-2,3-dihidro-1H, 1,4-benzodiazepin-2-ona).

Nitrazepamul conţine o grupare nitro, legată direct de inelul aromatic, la atomul de carbon din poziţia 7. În mediu alcalin, hidrolizează cu formarea 2-amino-5-nitrobenzofenonei, de culoare galbenă [3 — 5].

Partea experimentală

Trasarea curbei de etalonare

Reactivi :

1. Soluţie-etalon de Nitrazepam 0,1 g% în apă: se cîntăreşte 0,1000 g Nitrazepam la balanţa analitică şi se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml, cu 10 ml acid acetic anhidru. După agitare, soluţia se diluează şi se completează pînă la semn, cu apă. Din soluţia-etalon se prepară soluţii diluate, pentru a se obţine concentraţii cuprinse între 10—150 μg/ml.
2. Soluţie hidroxid de sodiu 20%.
3. Acid acetic anhidru p.a.

Mod de lucru : în eprubete gradate se aduc cantităţi crescînde din soluţia-etalon de Nitrazepam, cu concentraţiile cuprinse între 10—150 μg/probă. Se adaugă 2 ml soluţie hidroxid de sodiu 20% şi se completează cu apă la 5 ml.

Probele se menţin 30 min în baia de apă, în fierbere. Se lasă să se răcească, se completează cu apă pînă la 5 ml şi se determină absorbanţa maximă la spectrofotometru Specord 72, la lungimea de undă de 400 nm, în cuve de 1 cm, faţă de un martor preparat în aceleaşi condiţii. Cu valorile obţinute s-a trasat curba de etalonare a Nitrazepamului cu hidroxidul de sodiu (liniarizată prin metoda celor mai mici pătrate), (fig. 1).

Rezultate şi discuţii

S-a constatat că intensitatea culorii galbene creşte prin menţinerea amestecului de reacţie, în baia de apă, la fierbere; absorbanţa maximă fiind atinsă după 30 min.

Spectrul de absorbţie în vizibil a produsului de reacţie prezintă un maxim la 400 nm (fig. 2).

Pentru efectuarea reacţiei de culoare, în domeniul de concentraţie ales, sînt necesari 2 ml soluţie de hidroxid de sodiu 20%.

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. chim. VASILE DORNEANU, dr. chim. MARIA STAN şi dr. farm. RODICA CUCIUREANU, Institutul de Medicină şi Farmacie-Iaşi, Facultatea de Farmacie.

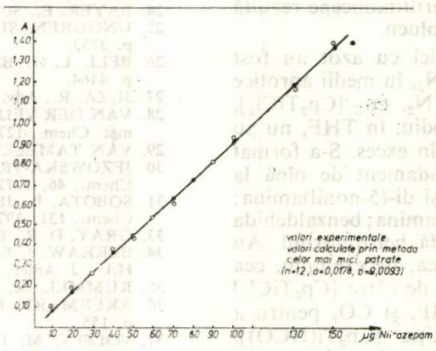


Fig. 1. Curba de etalonare a Nitrazepamului cu hidroxidul de sodiu

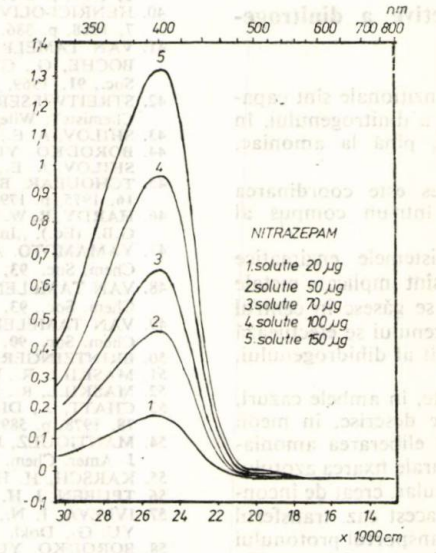


Fig. 2. Determinarea absorbanţei maxime a produsului de reacţie dintre Nitrazepam şi hidroxidul de sodiu în funcţie de lungimea de undă.

Culoarea galbenă obţinută în urma reacţiei Nitrazepamului cu hidroxidul de sodiu este stabilă 60 min. timp suficient pentru efectuarea determinărilor. Reacţia este specifică pentru Nitrazepam, astfel că metoda permite totodată separarea sa dintr-un amestec cu Napotonul şi Diazepamul.

Se constată că legea Lambert-Beer este respectată pentru domeniul de concentraţie ales: 10—150 μg, valorile absorbanţelor determinate experimental, fiind foarte apropiate de cele calculate prin metoda corelaţiei.

Metoda propusă este sensibilă pentru 10 μg/probă, precisă şi simplă, ceea ce a permis să se aplice la determinarea cantitativă a Nitrazepamului din comprimate.

Analiza cantitativă a Nitrazepamului din comprimate

Se cîntăresc la balanţa analitică probe în jur de 0,1000 g pulbere de comprimate de Nitrazepam, se aduc cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, cu 3 ml acid acetic anhidru. Se agită energic pentru dizolvarea substanţei active, se diluează şi se completează cu apă la semn. Se separă de excipienţi prin centrifugare, se iau în lucru probe de 1 şi 1,5 ml şi se continuă ca la trasarea curbei etalon. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Din tabel se constată că valorile obţinute se încadrează în limitele metodelor spectrofotometrice, prevăzute la Norma Internă a Nitrazepamului [6].

Concluzii

Studiindu-se comportarea Nitrazepamului în mediu alcalin, la cald, se propune o metodă de determinare spectrofotometrică, ce permite determinarea acestuia în prezenţa Napotonului şi

Tabelul 1

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ DIN COMPRIMATE A NITRAZEPAMULUI

Nr. det.	Cantitate luată în lucru: Pulbere de comprimat, g	Cantitate luată în lucru: Nitrazepam conţinut, g	Nitrazepam găsit, g/comprimat	Eroare faţă de medie
1	0,1007	0,00241	0,002500	+0,000003
2	0,1225	0,00294	0,002496	−0,000001
3	0,1040	0,00249	0,002499	+0,000002
4	0,1150	0,00276	0,002498	+0,000001
5	0,0972	0,00233	0,002495	−0,000002

$n = 5$ $M = 0{,}002497$ $S = 2{,}19.10^{-6}$ $S_m = 0{,}99.10^{-6}$

$\alpha = 0{,}95$ $t\alpha = 2{,}78$ $A = 0{,}002497 \pm 2{,}75.\cdot 10^{-6}$

Diazepamului. Sub acțiunea hidroxidului de sodiu, Nitrazepamul se colorează în galben (intensitatea culorii fiind proporțională cu concentrația în Nitrazepam), fapt care se datorește formării prin hidroliză alcalină a 2-amino-5-nitrobenzo-fenonei.

S-au stabilit factorii care influențează absorbanța în vizibil a Nitrazepamului, în prezența hidroxidului de sodiu, timpul și mediul de reacție, temperatura, cantitatea optimă de reactiv, stabilitatea culorii, în vederea trasării curbei de etalonare.

Metoda este sensibilă, 10 μg Nitrazepam/probă, simplă și precisă, ceea ce a permis aplicarea metodei la determinarea cantitativă a Nitrazepamului din comprimate.

Bibliografie

1. POPOVICI, I., DORNEANU V. și CUCIUREANU. R., Rev. Chim. **30**, nr. 8, 1979, p. 805.
2. POPOVICI, I., DORNEANU, V., și CUCIUREANU, R. Rev. Chim. **30**, nr. 9, 1979, p. 926.
3. LAFARGUE, P., PONT, P. și MEUNIER, J. Ann. Pharm. Franc. **28**, nr. 5, 1970, p. 343.
4. VALETTE, G., Medicaments organique de synthese, IV, 1971, p. 60, Paris.
5. LAFARGUE, P., PONT, P. și MEUNIER, J. Ann. Pharm. Franc., **28**, nr. 9, 1970, p. 477.
6. * * * Prospect, Nitrazepam, Industria de medicamente Terapia, Cluj-Napoca.

Intrat în redacție: 27. XI. 1982

DUMITRU CIOBANU, ALEXANDRU CECAL

Studiul influenței anionului asupra procesului de extracție a unor metale cu ulei de tall

Această lucrare se ocupă cu studiul influenței unor anioni asupra extracției Cu(II), La(III), Th(IV) și U(VI) cu ulei de tall. În acest scop, au fost studiate clorurile, acetații, sulfații și azotații acestor elemente.

Partea experimentală

Pentru a stabili influența anionilor asupra procesului de extracție cu ulei de tall, s-au luat în studiu patru cationi: Cu(II), La(III), Th(IV) și U(VI), sub formă de acetați, cloruri, sulfați și azotați. S-au folosit soluții de 10^{-3} M din fiecare cation luat în studiu.

Uleiul de tall utilizat a fost purificat cu eter de petrol și cărbune animal. S-a lucrat cu o soluție de 3% ulei de tall în petrol lampant (fracțiunea distilată între 171 și 210°C).

Extracția a fost condusă la diferite valori ale *p*H; corecțiile respective făcîndu-se cu soluții-standard de NaOH (10^{-1} M) și HNO_3 (10^{-1} M). Valorile *p*H-ului fazei apoase au fost măsurate cu ajutorul unui *p*H-metru, cu electrod de sticlă. S-a lucrat cu un aparat MV-84. Pentru eliminarea efectului *p*H-ului asupra extracției (aici se urmărește doar influența anionului), acesta a fost corectat la: 3,5 pentru Cu(II) și Th(IV), 3,7 pentru U(VI) și 3,9 pentru La(III). După stabilirea echilibrului, s-a înregistrat din nou *p*H-ul final.

Extracția a fost realizată în cilindri gradați de 100 ml, cu dop rodat. Agitarea fazelor s-a făcut cu un dispozitiv special, prin rotirea cilindrilor în jurul axei orizontale. Numărul de rotiri necesare

Tabelul 1

INFLUENȚA ANIONILOR CH_3COO^-, Cl^-, SO_4^{2-} și NO_3^-

Cation	Anion	Conc. cation M	Conc. ulei, %	*p*H inițial	*p*H final de extracție	*p*H corectat	*p*H final	Raportul de distribuție (*D*)	Procentul de extracție (*E*) %
Cu(II)	CH_3COO^-	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	3	5	3,9	3,5	4,51	1,50	60,00
	Cl^-			5	3,3		4,40	0,76	43,90
	SO_4^{2-}			5	3,2		4,40	0,71	41,70
	NO_3^-			5	3,2		4,41	0,12	11,00
La(III)	CH_3COO^-	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	3	4,4	4,9	3,9	4,40	0,22	18,70
	Cl^-			4,4	4,1		3,90	0,19	16,30
	SO_4^{2-}			4,4	3,9		3,70	0,18	15,32
	NO_3^-			4,4	3,9		3,70	0,22	18,20
Th(IV)	CH_3COO^-	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	3	6,3	3,5	3,3	3,90	0,71	44,70
	Cl^-			6,3	3,4		3,80	0,66	39,70
	SO_4^{2-}			6,3	3,3		3,70	0,63	38,00
	NO_3^-			6,3	3,3		3,60	0,01	50,00
U(VI)	CH_3COO^-	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	3	4,2	3,7	3,7	3,8	0,40	28,00
	Cl^-			4,2	3,7		3,65	0,33	25,00
	SO_4^{2-}			4,2	3,65		3,45	0,33	25,00
	NO_3^-			4,2	3,65		3,45	0,43	30,00

Dr. chim. DUMITRU CIOBANU, Universitatea „Al. I. Cuza"-Iași, Facultatea de Fizică.

Dr. chim. ALEXANDRU CECAL, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

pentru a obține echilibrul s-a determinat experimental. Fazele apoase au fost separate prin centrifugare. Determinarea cantitativă a elementelor respective s-a realizat prin titrare complexonometrică (cu complexon III) sau spectrofotometric. Sistemul de extracție, al cărui volum final a fost întotdeauna de 80 ml, a conținut în fază apoasă: 4 ml soluție 10^{-2} M din cationul dat și 36 ml soluție-tampon, pe cînd faza organică a cuprins 40 ml soluție 3% ulei de tall în petrol lampant.

În final se determină raportul de distribuție și procentul de extracție [1—3], pentru fiecare cation.

Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute în această lucrare sînt prezentate în tabelul 1. Din datele prezentate se observă că, pentru Cu(II), extracția decurge cel mai bine în prezența ionului acetat, în timp ce, în mediu de azotat, procentul de extracție este cel mai mic. Lantanul se extrage mai bine tot în prezența ionului acetat, după care urmează ionii: azotat, clorură și sulfat. Pentru Th(IV) și U(VI) procentul de extracție cel mai mare se obține în prezența ionului azotat, pe cînd în mediu de acetat, clorură și sulfat, valorile acestui procent scad în această ordine.

Ținînd seamă de cele semnalate, se constată că anionii nu au o influență hotărîtoare asupra procesului de extracție, așa cum o au, de exemplu, *p*H-ul sau temperatura sistemului dat. Totuși, în vederea realizării unei extracții cît mai bune, este recomandat să se utilizeze asemenea săruri metalice ai căror anioni să favorizeze, în cea mai mare măsură, desfășurarea procesului respectiv.

Bibliografie

1. FIȘEL, S., CIOBANU, D., „Extracția unor elemente cu ulei de tall" Buletinul Institutului Politehnic — Iași (sub tipar).
2. CIOBANU D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iași, 1974.
3. IRVING, N. M., „Solvent Extraction Chemistry", North Holland, Amsterdam, 1967.

Intrat în redacție: 28. I. 1983

FLORIAN IONESCU

Eliminarea interferenței Al^{3+} la determinarea spectrofotometrică a F^- din aer cu reactivul La-alizarin complexon

Ionul F^- este larg răspîndit în natură, găsindu-se în atmosfera nepoluată într-o concentrație medie de 0,003 p.p.m., variațiile fiind condiționate de conținutul în sol al acestui element [1]. Concentrațiile maxime admise pentru acest ion în atmosfera zonelor locuite din țara noastră sînt de 0,020 mg/m³ pentru concentrațiile momentane, și de 0,005 mg/m³, pentru media pe 24 ore.

Literatura de specialitate menționează efectele nocive ale F^- asupra regnului vegetal (manifestate la concentrații de 1,5—10 p.p.m.,) — cît și asupra regnului animal — începînd cu doza de contact de 10—15 μg — cu acțiune toxică asupra albinelor și viermilor de mătase. La concentrații de 0,032 mg/m³ se semnalează primele modificări în reactivitatea sistemului nervos central la om, iar la concentrații de 0,48 mg/m³ apare acțiunea iritantă asupra mucoaselor căilor respiratorii, în special la copii [2].

Pentru analiza cantitativă a F^- se menționează o serie de metode ca: spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară; spectroscopia de masă; radiochimia; electrochimia (și în special potențiometria bazată pe electrozi iono-selectivi); spectrofotometria (colorimetria și fluorimetria); metode biologice bazate pe inhibarea de către F^- a activității unor enzime ca lipaza și fosfataza cartofului [1].

Majoritatea metodelor spectrofotometrice se bazează pe reacția dintre anionul F^- și cationii metalici ai unor complecși colorați — avînd ca rezultat descompunerea lor și diminuarea corespunzătoare a intensității colorației. Excepție face reactivul La-alizarin complexon (de culoare roșie cu absorbanța maximă la $\lambda = 500$ nm) care în reacția cu F^- la pH = 4,3 formează un complex ternar F-La-alizarin complexon (de culoare albastră, cu absorbanța maximă la

Chim. FLORIAN IONESCU, Centrul de Protecție și Igiena Muncii — București.

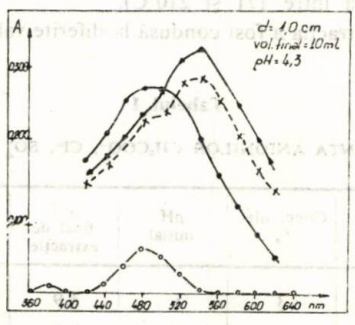


Fig. 1. Curbele de absorbție optică ale complecșilor formați de alizarin complexon:

x— —x La—alizarin complexon; Δ—Δ La—F-alizarin; ● — ● La—Al—alizarin complexon; o — o Al—alizarin complexon.

$\lambda = 570$ nm). Acest complex ternar format în raportul de combinație 1 : 1 : 1 se caracterizează printr-o absorbanță molară de $1{,}4 \cdot 10^4$ (măsurată la $\lambda = 610$ nm, față de soluția-martor conținînd numai complexul La-alizarin complexon) și prin respectarea legii Lambert-Beer între limitele 0—4 μg F^- [3]. La această metodă pe lîngă alți interferenți [4, 5] Al^{3+} constituie un interferent negativ începînd cu 0,5 μg/probă, prin formarea de complecși cu compoziție diferită, de la $[AlF]^{2+}$ pînă la $[AlF_6]^{3-}$. pK_1 al complexului $[AlF_6]^{3-}$ este 7,10 iar al complexului $[LaF_6]^{3-}$ este 3,56. Pentru eliminarea acestei interferențe literatura menționează mai multe procedee, ca: distilarea la 135—140°C; microdistilarea (la care randamentele de separare a F^- sînt condiționate și de valoarea raportului Al^{3+}/F^-); pirohidroliza la 1 000°C [4]; microdifuziunea (în cutii de tip Petri, etanșe, din material plastic), prin incubarea la temperatura de 50—70°C timp de 16—20 h, după introducerea de acid percloric 70% în raportul de 2 : 1 față de volumul probei; reținerea Al^{3+} sau AlO_2^- pe coloană cu schimbători de ioni; complexarea Al^{3+} cu oxină urmată de extracția complexului cu cloroform sau eter [4].

Partea experimentală

— S-a determinat absorbția optică în domeniul vizibil a complecșilor: La—alizarin complexon (La—AC), La-F—alizarin complexon (La—F—AC La—Ac în prezența Al^{3+} (3 μg) și Al^{3+} în prezența alizarin complexonului — rezultatele fiind prezentate în figura 1.

— S-au efectuat teste de evaluare cantitativă a interferenței Al^{3+} la metoda care folosește reactivul La—AC, rezultatele fiind prezentate în figura 2.

— Pentru îndepărtarea interferenței negative a Al^{3+} s-au testat posibilitățile de complexare a acestuia cu oxină (8-hidroxi-chinolina), utilizînd o soluție cloroformică saturată. În acest scop, într-o probă de 5 ml soluție apoasă

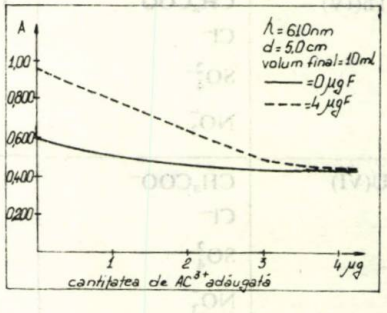


Fig. 2. Interferența negativă a ionului Al^{3+} la determinarea F^- cu reactivul La—alizarin complexon (absorbția optică a soluției martor —0 μg F^- — măsurată față de apă distilată, iar a probelor de 4 μg F^- — față de soluția martor).

Tabelul 1

VARIAŢIA ABSORBŢIEI OPTICE A PROBELOR CONŢINÎND 4 μg F^-+200 μg Al^{3+}, LA ADĂUGAREA ACETILACETONEI. (FOTOMETRARE FAŢĂ DE SOLUŢIA MARTOR; λ = 610 nm, *d* = 5,0 cm)

Proba	4 μg F^-	4 μg F^- + 200 μg Al^{3+}		4 μg F^- + 200 μg Al^{3+} + + acetilacetonă, ml						
			0.025	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Absorbţia optică	+0,960	−0,345	−0,220	−0,145	+0,25	0,49	0,64	0,7	0,78	0,96

cu conţinut de 4 μg F^-, la *p*H = 5,0 s-a introdus 100 μg Al^{3+} şi s-a trecut proba într-o pîlnie de separare; s-a supus proba la 2 extracţii succesive cu cîte 2 ml soluţie cloroformică de oxină, urmate de 3 spălări cu cîte 5 ml cloroform, pentru îndepărtarea urmelor de oxină, după care s-au introdus reactivii de culoare conform metodei de analiză [4]: soluţia-tampon de acetat cu *p*H=4,3, apoi soluţia de La^{3+} şi de alizarin complexon. În aceleaşi condiţii s-a încercat extracţia cu benzen a complexului Al-oxină (utilizînd o soluţie apoasă saturată de oxină).

— S-a efectuat un set de teste de mascare a 3 μg Al^{3+} (la *p*H = 4,3 creat de soluţia tampon) prin introducerea la fiecare probă în parte a unui volum de soluţie de acid oxalic 1% (1 ml) sau acid sulfosalicilic 1% (1 ml.) sau soluţie apoasă saturată de oxină (0,4 ml), înainte de adăugarea reactivilor de culoare (atît în probe de 4 μg F^-, cît şi în soluţii martor). De asemenea s-a testat şi efectul acetilacetonei, prin introducerea unor volume progresive, de la 0,025 la 1,0 ml, într-un set de probe conţinînd 4 μg F^- şi 200 μg Al^{3+}, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1 şi ilustrate în figura 3.

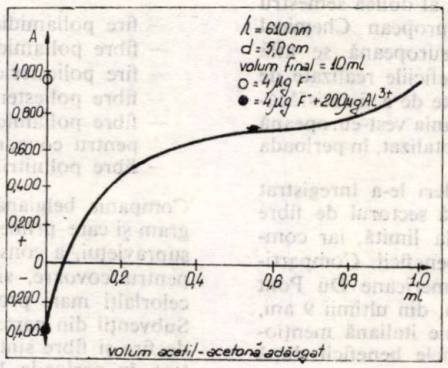


Fig. 3. Determinarea capacităţii acetilacetonei de mascare a Al^{3+} (absorbţia optică măsurată faţă de soluţia martor).

Rezultate şi discuţii. Concluzii

— Al^{3+} formează un complex stabil cu alizarin complexonul (la *p*H = 4,3) avînd λ max. identificat la 480 nm (fig. 1) ceea ce explică reducerea absorbţiei optice a soluţiei martor (conţinînd reactiv La—alizarin complexon) la adăugarea Al^{3+} (fig. 2).

— Randamentul „demascării" F^- prin complexarea Al^{3+} cu oxină şi extracţia cu cloroform, determinată prin teste experimentale a fost de circa 85%; urmele de oxină din soluţie sau aderente de pereţii pîlniei de separare deranjează formarea complexului La—F—alizarin complexon.

— „Mascarea" Al^{3+} cu acid oxalic şi, respectiv, cu acid sulfosalicilic nu a dat rezultate bune.

— Acetilacetona s-a comportat ca un bun agent de „mascare" a Al^{3+}; conform determinărilor experimentale prezentate în tabelul 1 şi ilustrate în fig. 3, echivalentul de acetilacetonă pentru „mascarea" a 200 μg Al^{3+} introdus în proba de 4 μg F^- — este de 1,0 ml. (absorbţia optică a probei de 4 μg F^- + 200 μg Al^{3+}, de −0,345 este adusă la valoarea normală de +0,960, prin introducerea a 1 ml acetilacetonă. Efectul acetilacetonei este selectiv pentru Al^{3+}, neinterferînd în formarea chelatului La-alizarin complexon, ceea ce se evidenţiază şi prin valorile comparative ale constantelor respective de disociere: pK_1 al complexului cu Al^{3+} este 8,6 iar a complexului cu La^{3+} este 4,96 [6]. Utilizarea acetilacetonei este favorizată şi de o bună miscibilitate cu soluţiile apoase (17,3% la 20°C) [6]. Se pare că acetilacetona reacţionează ca ligand bidentat, legîndu-se de Al^{3+} prin cei 2 atomi de O, cu formarea unui inel hexaatomic cu proprietăţi „cvasi-aromatice" [7].

— Metoda de „mascare" a Al^{3+} cu acetilacetona este eficientă, simplă şi rapidă în comparaţie cu metodele de separare menţionate de literatură, eliminînd operaţiile suplimentare care prelungesc timpul de analiză.

Bibliografie

1. FAVINO, A. şi CATENACCI, G. La Med. del Lavoro, **64**, nr. 3—4, 1973, p. 132—143.
2. SCHLIPKÖTER, M. W. Luft. hyg. und Silikoseforsch. Jahresber., Essen, R.F.G., 10, 1978, p. 93—97.
3. BELCHER, R., LEONARD, M. A. şi WEST, T. A., Talanta, **2**, 1959, p. 12.
4. SNELL, F. D. şi ETTRE, L. S., Encyclopedia of ind. chemical analysis, Ed. Intersci. Publ. Willey and sons., Inc. New-York-Sydney-Toronto, 13, 1971, p. 28—34.
5. ILINSKAIA, G. I., şi MUDROLIUBOVA, N. C., Zhur. Anal. Khim., **34**, nr. 7, 1978, p. 1306—1308.
6. BURGER, K., Organic reagents in metal analysis, Ed. Kiadó, Budapesta, 1973.
7. BREZEANU, M. şi SPACU, P., Chimia combinaţiilor complexe (ed. II-a), Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 303—304.

Intrat în redacţie: 25. VI. 1981

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR PE BAZĂ DE AZOTAT DE CALCIU

Brevet R.S.R. nr. 75617

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea îngrăşămintelor pe bază de azotat de calciu şi granularea lor.

Pentru obţinerea îngrăşămîntului conform invenţiei, într-o topitură de azotat de calciu — azotat de amoniu — uree, cu maximum 1% umiditate, se introduc 6—20% în greutate o sare potasică preîncălzită şi/sau 1—10% în greutate sulfat de amoniu şi/sau sulfat de calciu, după care urmează o granulare prin procedee cunoscute.

Avantajele invenţiei constau în aceea că se obţine un îngrăşămînt complex cu proprietăţi fizico-chimice îmbunătăţite, cu granule cu rezistenţă sporită şi cu higroscopicitate redusă.

Dosar nr. 95971
Data înregistrării: 19.12.1978
Data publicării: 30.01.1981

Int. Cl³.: C 05 C5/04
Titular: Combinatul Chimic — Craiova

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele aspecte privind raționalizarea industriei de fibre sintetice în țările vest-europene

Conform unui studiu de sinteză, apărut în al doilea semestru al anului trecut, în revista britanică European Chemical News, industria de fibre sintetice vest-europeană se află într-o situație din ce în ce mai grea. Beneficiile realizate de producători, în ultimii ani, sînt încă departe de a fi satisfăcătoare, iar, după afirmațiile făcute de compania vest-europeană Bayer, pierderile înregistrate de aceștia au totalizat, în perioada 1975–1981, circa 11 mrd. mărci.

În R. F. Germania, cele mai mari pierderi le-a înregistrat compania Enka. Compania Bayer afirmă că sectorul de fibre sintetice a funcționat, în ultimul timp, la limită, iar compania Hoechst a înregistrat foarte mici beneficii. Compartimentul vest-german al companiei nord-americane Du Pont menționează că, anul 1983, este primul an, din ultimii 9 ani, în care înregistrează pierderi, iar o companie italiană menționează că, în anul 1982, a înregistrat unele beneficii după șapte ani.

In Anglia, compania Courtaulds a înregistrat pierderi de 35 mil. lire, în anul fiscal ce s-a încheiat în martie 1983, în timp ce compania ICI apreciază că, deși în prima parte a anului 1983 a funcționat în sectorul de fibre sintetice la limită pe întregul an a înregistrat pierderi.

Optimismul privind redresarea, în perspectivă, a consumului de fibre sintetice, ce a apărut în unele cercuri de specialitate, la mijlocul anului trecut, este susținută și de faptul că, în primul trimestru al anului 1982, pe piața vest-europeană a avut loc o scădere masivă a consumului de fibre sintetice. Conform unor aprecieri făcute de compania Enka, în anul 1982, producția mondială de fibre sintetice a scăzut cu 8%. În țările vest-europene, conform acelorași aprecieri, consumul de fire și fibre poliamidice a scăzut în 1982 cu 14%, cea de fibre și fire poliacrilonitrilice, cu 11%, iar cea de fire și fibre poliesterice, cu numai 4%.

Excedentul de capacități de producție creat, în aceste condiții, a generat la producătorii vest-europeni ample analize, de-a lungul ultimilor ani. Astfel, în anul 1982, cei nouă mari producători vest-europeni de fire și fibre sintetice s-au întrunit la Bruxelles și au definitivat al doilea program de reducere a capacităților de producție.

Acest program, denumit Davignon 2, prin care capacitatea totală de producție vest-europeană de fire și fibre sintetice (poliamidice, polinitrilacrilice și poliesterice) s-a redus cu 500 000 t/an (circa 20%), a limitat capacitatea vest-europeană de producție a acestor fibre, la 2,4 mil. t/an.

Primul program de reducere a producției s-a stabilit, în anul 1978, tot la Bruxelles, sub denumirea de Davignon 1, cînd capacitatea totală de producție a țărilor vest-europene a fost redusă cu 400 000 t/an (de la 3,1 mil. t/an, la 2,7 mil. t/an). Acest program a fost semnat de aceiași nouă mari producători, la care s-a adăugat și compania belgiană Fabelta. În acea perioadă, unii mici producători nu au aderat la program, iar, în Italia, cîteva instalații erau în curs de punere în funcțiune, așa încît capacitățile reale de producție atingeau, pe ansamblul țărilor vest-europene, după stabilirea acestui program, 2,9 mil. t/an.

În prezent, experții apreciază că programul Davignon 2 asigură o corelare mai bună între capacitățile de producție în funcțiune și cerere.

În sectorul producției de fibre poliamidice, în anul 1983 compania italiană Montefibre a închis instalațiile de la Ivrea și Pallanza, totalizînd 20 000 t/an, ultima constituind o dezafectare neinclusă în programul Davignon 2.

Conform acestui program, reducerile de capacități de producție, pe sortimente, în țările vest-europene sînt următoarele, în t/an:

– fire poliamidice	70 000
– fibre poliamidice	30 000–35 000
– fire poliesterice	85 000
– fibre poliesterice	70 000
– fibre poliamidice pentru covoare	55 000
– fibre polinitrilacrilice	160 000–165 000

Compania belgiană Fabelta, care nu a aderat la acest program și care primește subvenții din partea statului pentru a supraviețui, a construit o nouă instalație de fibre poliamidice pentru covoare, situație ce a creat vii discuții din partea celorlalți mari producători de fibre vest-europeni.

Subvențiile din partea statului mai primesc și unii producători de fire și fibre sintetice din Italia, a cărei industrie a înregistrat, în perioada 1973–1983, pierderi apreciate la 1,5 mrd. lire sterline. Astfel, între anii 1977 și 1982, în timp ce în Anglia capacitatea totală a producției fibrelor sintetice a scăzut cu 41%, în Olanda cu 54%, în Franța cu 40% și în R. F. Germania cu 22%, în Italia ea a crescut cu 8%, în special în domeniul firelor poliesterice.

Ca urmare a acestei situații anormale, producătorii italieni au acceptat, în cadrul programului Davignon 2, să închidă instalații cu o capacitate totală de producție de 85 000 t/an, și, cu toate dificultățile de ordin social, pe care le-au întîmpinat pînă la sfîrșitul anului trecut, peste jumătate din acestea au fost închise. Astfel, compania Anic și-a închis instalațiile de fire poliesterice, iar compania Snia și-a redus capacitatea de producție a fibrelor poliesterice. Compania Montefibre și-a închis, de asemenea, toate instalațiile de fibre poliamidice.

Prin programul Davignon 2, s-a realizat o importantă raționalizare a producției, în sensul că s-au menținut în funcțiune instalațiile cele mai eficiente și s-a redus numărul producătorilor. Astfel, pe piața vest-europeană, companiile Bayer și Courtaulds produc fire poliacrilnitrilice, renunțînd la cele poliamidice, în timp ce companiile ICI și Du Pont domină producția de fibre poliamidice. Companiile Hoechst, Enka, Montefibre și Rhône-Poulenc sînt cele mai mari producătoare de fire și fibre poliesterice de pe piața vest-europeană. Această specializare, afirmă autorii programului de raționalizare, permite și o perfecționare mai operativă a tehnologiilor de producție și, ca urmare, o creștere a eficienței economice, precum și lansarea unor noi tipuri de fibre și fire sintetice.

În programul Davignon 2 nu sînt cuprinse fibrele celulozice pentru care compania Courtaulds deține capacități importante de producție în S.U.A., Anglia, Canada și Franța, care însumează circa 10% din capacitatea mondială de producție a viscozei.

În acest domeniu, în care au apărut tipuri noi de fibre, cu proprietăți foarte interesante, compania Courtaulds a anunțat recent că a pus la punct un nou procedeu de dizolvare a celulozei, care reduce considerabil costul fibrelor artificiale și care poate fi aplicat în instalațiile existente prin modificarea acestora.

Compania ICI, specializată în producția de fire și fibre poliamidice, își intensifică continuu producția, prin lansarea de produse de calitate superioară, ca urmare a sumelor mari afectate activității de cercetare-dezvoltare (circa 2% din valoarea vînzărilor).

Situația dificilă prin care trece industria fibrelor sintetice din țările vest-europene este, desigur, determinată, în principal, de criza economică prin care trec aceste țări. La aceasta

se mai adaugă şi reducerea exporturilor de fibre sintetice care se produc scump datorită preţurilor ridicate ale materiilor prime importate, iar dacă se pune problema exportului firelor şi fibrelor sintetice, sub formă de ţesături sau confecţii, acestea revin la costuri mult mai mari în ţările vest-europene decît în alte zone.
La aceste argumente se mai adaugă şi concurenţa, încă puternică, a fibrelor artificiale şi a celor naturale, care mai au multe domenii de utilizare.
Ca urmare, previziunile de perspectivă a producţiei de fire şi fibre sintetice convenţionale indică, în continuare, o situaţie destul de dificilă care, chiar în ipoteza că va fi depăşită, nu va genera noi investiţii în ţările vest-europene, ci doar o eventuală redeschidere a capacităţilor de producţie existente, scoase din funcţiune. Acest proces de stagnare, foarte dificil atît din punct de vedere economic, cît şi social, va accelera, probabil, realizarea de produse noi, fibrele de carbon sau aramidele (fibre artificiale care la greutate egală cu o rezistenţă la rupere de cinci ori mai mare decît a oţelului) constituind un exemplu de produs nou pentru producătorii vest-europeni de fibre.
ECN 1091/1983

M. L.

Tendinţe actuale în biotehnologie

Ca urmare a eforturilor de cercetare depuse, în ultimii ani, pe plan mondial, în domeniul biotehnologiei şi a rezultatelor preliminare obţinute, se apreciază că această subramură a industriei chimice va cunoaşte în anii care urmează cel mai dinamic ritm de dezvoltare. Problema biotehnologiei şi a bioingineriei a dobîndit, în ultimul timp, asemenea dimensiuni, încît, în cursul lunii septembrie 1983, la Madrid, Organizaţia Naţiunilor Unite pentru Dezvoltare Industrială (ONUDI) a hotărît crearea unui Centru Internaţional de Inginerie Tehnologică şi Biotehnologică, al cărui sediu urmează să fie ales, la începutul acestui an. Crearea acestui centru şi statutul său au fost aprobate în cadrul unei reuniuni ONUDI, la care au participat circa 50 de ţări şi unde şi-au prezentat candidatura pentru a găzdui acest centru următoarele ţări: India, Thailanda, Belgia, Spania, Italia, Mexic şi Cuba.
De altfel, la această hotărîre s-a ajuns şi în urma dezbaterilor ce au avut loc în luna mai 1983, la Londra, în cadrul unui Congres internaţional de biotehnologie.
Din referatele prezentate şi din discuţiile purtate, se desprind următoarele aspecte:
În Anglia, în luna martie 1980, Departamentul Industriei a întocmit un amplu program pentru dezvoltarea biotehnologiei şi pentru coordonarea multiplelor ramuri industriale şi de cercetare în acest domeniu. Conform acestui program, se apreciază că, pînă la sfîrşitul acestui deceniu, vor fi necesari, în Anglia, circa 1000 de biotehnologi, care trebuie formaţi şi pregătiţi, atît pentru activitatea de cercetare, cît şi pentru cea industrială.
Cheltuielile de cercetare, în domeniul biotehnologiei, au atins, în Anglia, în anii 1981/1982, 28,8 mil. lire.
Principalele teme de cercetare de care se preocupă cercetătorii britanici din domeniul biotehnologiei sînt următoarele:
— obţinerea de enzime şi de celule pe suport;
— genetica şi biochimia plantelor;
— dezvoltarea pe cale industrială a culturilor de celule de plante şi mamifere;
— dezvoltarea biotehnologiilor de fermentaţie şi a fiziologiei microorganismelor;
— noi tipuri de reactoare;
— noi concepţii în procesele de curgere şi în bioelectronică.
Consiliul de cercetare ştiinţifică şi inginerie, SERC, care coordonează această activitate printr-un comitet, recent înfiinţat, se preocupă, prin subtemele stabilite, să asigure o acoperire totală cu cercetări fundamentale, a domeniilor de activitate menţionate, în biotehnologie.
În ceea ce priveşte cercetările aplicate, se constată un decalaj negativ între stadiul cercetărilor fundamentale şi cele necesare industriei, aşa încît s-au luat măsuri corespunzătoare, suplimentîndu-se fondurile de cercetare, pentru lichidarea acestui decalaj.

Departamentul britanic al industriei, în afara subvenţiilor pe care le acordă cercetărilor fundamentale, suportă şi o parte din costurile cercetărilor aplicate. Astfel, în laboratoarele de la Warren Spring şi Harwell, guvernul, în colaborare cu industria, suportă costul cercetărilor axate pe perfecţionarea tehnologiilor de separare şi purificare, iar la Centrul de Cercetări de Microbiologie Aplicată, de la Porton, guvernul britanic subvenţionează, parţial, cercetările axate pe controlul fermentaţiei în proces continuu, cu ajutorul calculatoarelor electronice.
În aceeaşi situaţie, se află şi cercetările de la Harwell şi de la Institutul de Virusologie Animală, de la Pirbright, pentru producerea pe scară industrială a culturilor de celule de mamifere şi, în mod deosebit, a imobilizării celulelor şi a enzimelor, pentru îmbunătăţirea randamentelor.
Universităţile britanice colaborează cu industria, de mai mulţi ani, în vederea perfecţionării procedeelor biotehnologice. În luna noiembrie 1982, Departamentul britanic al industriei a lansat un nou program de aplicaţii industriale ale biotehnologiei, pentru care a alocat 16 mil. lire, pe o perioadă de 3 ani. Din aceste subvenţii, se vor acoperi cheltuielile necesare pentru studiile de fezabilitate, pentru instalaţii pilot şi semiindustriale, precum şi pentru completările necesare colecţiilor de cultură de microorganisme industriale.
De asemenea, guvernul a înfiinţat o nouă unitate biotehnologică, menită să stimuleze activitatea de cercetare şi dezvoltare, precum şi de introducere în industrie a rezultatelor obţinute. Alte unităţi guvernamentale cheltuiesc anual între 1 şi 2 mil. lire pentru stimularea aplicaţiilor industriale ale biotehnologiei, activitatea tuturor acestor unităţi fiind coordonată de Departamentul britanic al industriei. Acest departament asigură, totodată, şi colaborarea cu alte departamente ale guvernului britanic, în funcţie de natura problemelor de biotehnologie, cum sînt cel al sănătăţii, al agriculturii, al mediului înconjurător, al energiei etc. cu ajutorul unui comitet interdepartamental al biotehnologiei (ICBT).
De altfel, în Anglia, în anul trecut, s-a dat în funcţiune cea mai mare instalaţie de anticorpi monoclonali, de către compania Celltech la Slough, în vestul Londrei. Această instalaţie este echipată, în prezent cu două fermentatoare discontinue, de cîte 100 l fiecare, care produce anticorpi monoclonali dintr-o specie de şoarece hibrid şi urmează să pornească, în curînd, şi un al treilea fermentator, pentru producerea de anticorpi monoclonali umani.
Anticorpii monoclonali de şoarece sînt utilizaţi la stabilirea unor diagnosticuri şi în tehnica de imunopurificare, în timp ce cei umani vor fi folosiţi în scopuri terapeutice, ca medicamente anticanceroase locale. Compania menţionată experimentează un proces de fermentaţie continuă, pentru obţinerea de anticorpi monoclonali, pe care speră să îl industrializeze chiar în cursul acestui an. Pentru această experimentare, ea a primit din partea Departamentului industriei, o subvenţie de 100 000 lire.
În anul trecut, volumul producţiei de anticorpi monoclonali a depăşit 500 000 lire, iar, în anul acesta, producţia va creşte, de peste zece ori. Conform estimărilor efectuate, producţia mondială de anticorpi monoclonali, exprimată în milioane lire, va evolua după cum urmează, pe domenii de utilizare:

Anul	1986	1990
Anticorpi monoclonali pentru diagnostice în vitro		10—20
Anticorpi monoclonali pentru diagnostice în vivo	10	60
Anticorpi monoclonali terapeutici	10	100
Anticorpi monoclonali pentru agricultură şi sector veterinar	10	30
Anticorpi monoclonali pentru purificări	10	70

Ritmuri similare de dezvoltare a industriei de biosinteză se întrevăd şi pentru alte grupe de produse.
În Japonia, care deţine, de asemenea, o bogată experienţă în biotehnologie, guvernul susţine, material, activitatea de cercetare şi dezvoltare, chiar dacă, din primele etape ale cercetării, această activitate nu apare deosebit de rentabilă. Succesele obţinute în realizarea şi industrializarea interferonului şi a insulinei umane, cu ajutorul ingineriei genetice, constituie pentru industria de biosinteză japoneză un exemplu şi, totodată, un stimulent pentru extinderea activităţii de cercetare în ingineria genetică. De altfel în Japonia, s-au antrenat în acest domeniu nou de activitate numeroase companii chimice, farmaceutice, textile, de hîrtie şi celuloză, alimentare, de echipamente electrice, precum şi de engineering. Conform datelor publicate de Ministerul Comerţului Internaţional şi al Industriei (MITI) cheltuielile şi numărul de cercetători din domeniul biotehnologiei au crescut, continuu, în ultimii ani, aşa cum rezultă din tabelul în comparaţie cu cheltuielile totale de cercetare şi cu numărul total de cercetători din Japonia.

Tabelul 1

Anul fiscal	Cost cercetare, mil. yeni		Număr de cercetători	
	total	biotehnologie	total	biotehnologi
1980	625 962	33 059	76 096	3 216
1981	691 362	39 904	78 846	3 687
1982	773 468	47 823	81 625	4 138

Între majoritatea companiilor industriale şi universităţi, în Japonia, există o strînsă colaborare, pe linie de cercetare biotehnologică. Cu toate acestea, şi cu toate că experienţa japoneză în domeniul fermentaţiei are tradiţii vechi, industria japoneză s-a profilat, în principal, pe obţinerea de aminoacizi şi de antibiotice, situaţie în care s-a creat o rămînere în urmă, în ceea ce privesc cercetările genetice fundamentale. Din această cauză, o mare parte din noile tehnologii biologice, bazate pe mutaţii genetice, au fost aplicate, în Japonia, prin importul de licenţe. Aplicarea industrială a acestora a fost realizată, totuşi, în perioade de timp relativ scurte, datorită experienţei pe care o detin specialiştii japonezi, în industria fermentativă.
Pentru remedierea acestei rămîneri în urmă, MITI a început să iniţieze o serie de măsuri organizatorice, menite să îmbunătăţească şi să dezvolte activitatea de cercetare şi dezvoltare în domeniul ingineriei genetice. Printre măsurile luate, figurează şi aceea că opt institute naţionale de cercetare se ocupă cu cercetări biotehnologice, în vederea aplicării pe scară industrială a rezultatelor obţinute În general, aceste institute se preocupă de teme la care nu se întrevăd beneficii certe imediate şi care, din acest motiv, nu sînt atacate de companiile particulare. De asemenea, aceste institute dau consultaţii companiilor particulare al căror efort de cercetare este astfel completat indirect. Se apreciază că şi prin restul măsurilor, ce urmează a fi luate, industria de biosinteză japoneză va lichida, în viitorul apropiat, rămînerea în urmă existentă.
În S.U.A., situaţia este cu totul diferită, organizaţiile de stat neavînd, ca în celelalte două ţări menţionate, pînă acum, vreo preocupare deosebită. În prezent, S.U.A. deţine opt mari întreprinderi profilate pe biotehnologie, care au o existenţă de minimum 5 ani.
Valoarea fondurilor fixe ale acestor întreprinderi a crescut, de la 12 mil., $ în 1978, la 378 mil. $, în 1982, respectiv, de circa 30 de ori, ca urmare a unor importante inyestiţii realizate.
În aceeaşi perioadă, beneficiile acestor opt întreprinderi au crescut de aproape 14 ori, de la 5 mil. $, în 1978, la 16 mil. $, în 1982. Activitatea lor se referă atît la producţia de produse noi, realizate prin ingineria genetică, cît şi la servicii de cercetare, solicitate de industrie sau de autorităţile de stat.
Principalele produse realizate sînt aminoacizii, proteine terapeutice, vitamine şi produse de diagnostic.
Una din cele 8 întreprinderi amintite a lansat, în anul 1983 pe piaţă un antigen al hepatitei B, şi anume Hbc, pe care l-a vîndut, în principal, organizaţiei Crucii Verzi din Osaka (Japonia), pentru a diagnostica în sîngele pacienţilor existenţa unei infecţii cu virusul hepatic B. Produsul a fost realizat prin mutaţii genetice în culturi de *Escherichia coli* sau de *Baccilus subtilis*.
După afirmaţiile producătorilor, structura acestui antigen este identică cu cea izolată din ficatul bolnavilor de hepatită B. După ce s-a realizat şi un vaccin împotriva hepatitei B, în prezent, tot prin mutaţii genetice, se încearcă obţinerea unui vaccin împotriva hepatitei non A- non B, o formă de hepatită, la care, la transfuziile de sînge nu poate fi pusă în evidenţă existenţa virusului în sîngele donat.
Eforturi privind dezvoltarea biotehnologiei se fac şi în alte ţări, ca Finlanda, Jugoslavia, Franţa, R. F. Germania, Belgia, Olanda etc. În Olanda, există o experienţă destul de bogată, în domeniul biotehnologiei, în universităţi şi politehnici, dar pe linia aplicaţiilor industriale se resimte o oarecare rămînere în urmă, în comparaţie cu alte ţări, aşa încît, în anul 1983 guvernul olandez a aprobat un program de subvenţii de 25,5 mil. $, pentru cercetări şi aplicaţii industriale ale biotehnologiei, în perioada 1983—1988, precum şi 11 mil. $ pentru cercetări fundamentale, în acelaşi domeniu. Sumele menţionate au fost determinate pe baza unui program amplu de cercetări, întocmit în baza propunerilor făcute de Ministerul Afacerilor Economice, cel al Agriculturii şi Psciculturii, cel al Ştiinţei şi Educaţiei şi cel al Sănătăţii Publice şi al mediului înconjurător.
Coordonarea activităţilor ştiinţifice şi industriale în domeniul biotehnologiei se face de către o comisie special organizată în acest scop, care urmăreşte, datorită fondurilor relativ limitate acordate activităţii de cercetare şi dezvoltare pe probleme de agricultură, purificarea apelor, industria alimentară şi industria de medicamente.
În Belgia, unde Asociaţia Industriilor Chimice constată, de asemenea, o oarecare rămînere în urmă, în domeniul aplicaţiilor practice a celor biotehnologice s-a organizat, de asemenea, o comisie care să se ocupe de organizarea activităţii de cercetare proprii şi de contractele internaţionale, cu alte institute de cercetări.
Potenţialul industriei de biosinteză este, însă, mult mai mare, dar obţinerea de produse chimice de masă, prin biosinteză, este condiţionată de o serie de factori economici, între care, costul acestora, în comparaţie cu cel rezultat prin procedeele convenţionale, deţine cel mai important loc.
Cîtă vreme ţiţeiul a fost ieftin şi criza de energie nu a fost atît de acută ca în prezent şi cînd legislaţia privind prevenirea poluării mediului înconjurător nu a fost atît de exigentă, ţiţeiul a constituit materia primă şi resursa energetică principală, pentru obţinerea produselor organice de bază.
Acum problemele se pun altfel decît în urmă cu două-trei decenii, dar fondurile fixe existente, în industria chimică organică şi cea petrochimică, pe de o parte, şi costurile încă ridicate ale proceselor de fermentaţie, pe de altă parte devenite acum convenţionale, nu permit dezvoltarea producţiei de produse chimice de masă prin fermentaţie.
Problema de bază, cu care se confruntă industria de biosinteză în acest domeniu este dacă noile tehnologii genetice vor permite, în viitorul apropiat, obţinerea de produse chimice la costuri mai reduse decît cele actuale. Oscilaţiile preţului ţiţeiului constituie un element de incertitudine, în plus, pentru ducţiei de produse o prognoză pentru viitorul apropiat. Valorificarea biomasei la glucoză, prin procedee noi, la costuri sensibil reduse, constituie problema cheie în dezvoltarea pe scară largă a biotehnologiei.
Un domeniu cu şanse mai mari de extindere rapidă a biosintezei este cel al biotehnologiilor de epurare a apelor reziduale.

În viitorul apropiat, se apreciază că, în acest domeniu, microorganismele vor fi manipulate mai eficient, pe baza unor noi tehnologii.

Oricum, dacă se discută perpectiva producției de produse chimice, ea trebuie privită prin noi tehnologii de utilizare a enzimelor, care pot, în final, duce la înlocuirea unor materii prime neregenerabile, cu materii prime regenerabile. Cel puțin teoretic, un produs enzimatic nu poate duce la costuri mai mari decît un proces de sinteză chimică, în momentul cînd se dispune de metode eficiente de separare și fixare a enzimelor adecvate, pe un suport inactiv. Pentru a obține, însă, enzimele dorite, trebuie îmbunătățită substanțial tehnologia genetică.

Obținerea unor molecule relativ mici, ca vitaminele, pesticidele, regulatorii de creștere, aminoacizii, solvenții și acizii organici reprezintă un domeniu destul de important pentru înlocuirea sintezei chimice cu tehnologii genetice. Pentru produsele cu molecule complexe, înlocuirea procedeelor convenționale cu cele ale biotehnologiei este cel puțin pentru moment condiționată de costul produselor.

În ceea ce privește polimerii, extinderea biotehnologiei în acest domeniu se întrevede a fi posibilă numai dacă această nouă tehnică de lucru va putea permite obținerea monomerilor la costuri mai mici decît cele ce se realizează, în prezent, cu tehnologiile convenționale folosite. În prezent, se obțin pe cale biologică, în cantități relativ mici, polipeptide, polizaharide, polinucleotide și chiar poliesteri (ca, de exemplu, polihidroxidbutiratul).

Pentru a deveni o subramură dominantă a industriei chimice, biotehnologia mai are de parcurs încă multe etape, începînd cu dobîndirea de noi cunoștințe, în fiziologia microorganismelor, și terminînd cu perfecționarea tehnicilor de mutații genetice pentru a „croi" enzima sau sistemul enzimatic dorit astfel încît să se obțină, prin acești deosebit de blînzi catalizatori, cu randamente practic cantitative, produsele dorite. În acest scop, însă, trebuie cheltuit mult efort, atît în cercetarea fundamentală, cît și în cea aplicată.

Specialiștii consideră pe deplin justificate aceste eforturi, întrucît, în comparație cu procedeele chimice convenționale, cele biotehnologice prezintă următoarele avantaje:

— pot folosit pentru majoritatea produselor chimice organice materii prime regenerabile, ca celuloza, lignina și orice altă resursă de biomasă;

— pot permite realizarea unor sinteze complexe, într-o singură fază, întrucît, folosind enzime corespunzătoare, microorganismele permit realizarea unui șir lung de reacții, într-o singură celulă;

— procesele biologice decurg în condiții mult mai blînde de presiune, temperatură, *p*H etc., așa încît ele se desfășoară cu investiții mai reduse și cu consumuri energetice mai mici;

— în general, reacțiile biologice decurg cu formarea unor cantități mai mici de subproduse.

Efortul cel mai mare, ce se întrevede că va fi depus în următoarele cîteva decenii, în biotehnologie, se va axa pe folosirea glucozei și a altor hidrați de carbon, ca materie primă de bază, pentru industria de sinteză organică. În paralel, însă, trebuie pusă la punct o tehnologie mult mai eficientă de hidroliză a celulozei și a ligninei, în monozaharide, respectiv, un nou sistem enzimatic de hidroliză, care să nu fie înhibat chiar de produsele de hidroliză, pe care le realizează (glucoza și celobioza).

Biotehnologia mai are de rezolvat, în viitorul apropiat, și alte probleme majore, de a căror eficiență este condiționată însăși extinderea industrială a acestei noi tehnologii. Printre acestea, figurează procesele de recuperare a produelor rezultate (întrucît se lucrează în diluții mari), unde se va recurge, probabil, la noi tehnici de separare, ca, de exemplu, cu ajutorul membranelor semipermeabile, precum și procesele de fixare a enzimelor sau a celulelor active pe suport, care vor aduce modificări substanțiale, în actualele instalații de fermentație.

Aceste avantaje nu epuizează decît sectorul industriei chimice și nu întreg ansamblul de domenii, în care poate să intervină ingineria genetică și biotehnologia (cum ar fi, de exemplu, cereale, care să fixeze azotul atmosferic sau soiuri de plante rezistente la anumite specii de dăunători) și care, prin aplicarea lor în practică, pot modifica structura actuală a industriei chimice, așa încît influența biotehnologiei, în economia mondială, capătă, pe măsura trecerii timpului, noi dimensiuni. De aceea, inițiativa ONUDI de creare a unui centru internațional de inginerie tehnologică și biotehnologică apare pe deplin justificată.

ECN 1087/1983

M.L.

tehnico-științifice

Recuperarea elementelor de pămînturi rare din apatita de Kola și din roca fosfatică din Maroc

Concentrația lantanidelor în apatita de Kola este relativ mare (0,8—1% Ln_2O_3), și la fabricarea acidului fosforic de cale umedă, prin tratarea rocii cu acid sulfuric, ele trec parțial în soluție; majoritatea rămîne în fosfoghips. Extracția lantanidelor și a altor impurități din fosfoghips s-a făcut cu acid azotic sau acid sulfuric, la punctul de fierbere. Proporția de elemente de pămînturi rare din soluția acidă depinde de concentrația acidului, de cantitatea sa și de timpul de extracție. S-a constatat că randamentul de extracție ajunge la peste 90%, cînd concentrația acidului ajunge la 20%. Peste această concentrație a acidului (20—25)% se produce o cădere rapidă a randamentului de extracție. Aceasta a sugerat ideea că există două mecanisme diferite de extracție, depinzînd de concentrația acidului azotic. Soluția obținută după extracția cu acid azotic conține ioni de Ln^{+3}, Ca^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}, SO_4^{-2}, PO^{-3} și alte impurități. Lantanidele sînt izolate prin precipitarea cu oxalați, care sînt apoi calcinați în oxizi. Dacă oxizii necesită o purificare ulterioară, ei sînt dizolvați în acid azotic diluat și hidroxizii de lantanide sînt precipitați cu amoniac. După calcinare se obține un amestec de oxizi de lantanide. În cazul rocii fosfatice din Maroc, turta de filtru conține, în special, P_2O_5 solubil în acid citric. Această formă de fosfat este solubilă în acizi minerali diluați, de exemplu într-o soluție 3% de acid azotic, în timp ce fosfații de lantanide sînt solubili numai în acizi minerali mai concentrați. Pentru a izola fracțiunea de turtă insolubilă în acid azotic 3% care conține fosfații de lantanide, o probă de turtă de pe filtru a fost tratată cu acid azotic 3%, încălzită la fierbere scurt timp și apoi filtrată. Toți componenții solubili în aceste condiții au trecut în soluție. Turta de pe filtru reziduală a fost apoi tratată cu acid azotic concentrat, împreună cu o cantitate mică de apă oxigenată, și cantitatea mică de reziduu insolubil a fost filtrat din soluția care conține lantanidele. Filtratul, care conține, în afară de lantanide și calciu, fier și alte impurități, a fost tratată cu acid oxalic, și apoi aciditatea a fost scăzută la *p*H = 4 cu amoniac. Oxalații de lantanide și de calciu au fost precipitați, în timp ce celelalte impurități au rămas în soluție. Oxalații au fost filtrați, spălați cu acid oxalic diluat, uscați și calcinați, pentru a se obține oxizi, care sînt dizolvați într-o cantitate mică de acid azotic 2N (plus apă oxigenată). Pentru a separa lantanidele de calciu, hidoxizii au fost precipitați la *p*H = 9—10, utilizînd amoniac apos. Hidroxizii au fost filtrați, spălați cu soluție de amoniac 1% și calcinați. Pentru a purifica oxizii de urmele de calciu și fier, ei sînt din nou dizolvați în acid azotic 2 N și se repetă întregul procedeu de precipitare.

Phosphorus and Potassium nr. 127, sept.-oct. 1983, p. 24

L.B.

O nouă utilizare a acidului fosforic

Utilizarea celulelor combustibile pentru generarea curentului electric care să fie utilizat în procesele industriale a fost examinată în multe centre de cercetări. Totuși, pînă în prezent, utilizarea lor comercială nu a fost exploatată, deși ele au fost utilizate extensiv în programele spațiale.

În esență, celula cuprinde un electrolit, un anod și un catod. Oxigenul sau aerul sînt trecute printr-un electrod și hidrogenul sau un gaz bogat în hidrogen prin celălalt. Aceasta duce la o reacție chimică, în care combustibilul este disociat; se generează astfel un curent electric direct. Avantajul special al celulelor combustibile îl constituie randamentul mare, deoarece energia chimică este convertită direct în electricitate și căldură. Sistemele diferite care au fost testate au utilizat acidul fosforic ca electrolit. Randamentul acestor celule poate ajunge la 85%, dacă se recuperează căldura reziduală (pentru generare numai de electricitate, randamentul este în general de aproximativ 45%). Deoarece randamentul celulelor individuale este mic, se tinde la construcția unui sistem modular potrivit pentru producția în masă.

Phosphorus and Potassium nr. 127, sept.-oct. 1983, p. 33

L.B.

O nouă serie de insecticide selective

O nouă serie de compuși care pot fi utilizați ca insecticide au fost puse la punct de cercetători științifici ai Universității de Stat din New York. Acești compuși sînt nedăunători pînă sînt mîncați, dar ei sînt convertiți în otrăvuri mortale de către sistemul metabolic al insectelor. O trăsătură caracteristică a acestor insecticide este că ele nu sînt dăunătoare pentru alte organisme, și numai insectele care se hrănesc cu plante le metabolizează în otrăvuri. Cercetătorii au sintetizat cinci compuși și în timp ce fiecare dintre compuși are unele efecte, unul, în special — 29 — fluorostigmasterolul, previne ca cele mai multe larve să crească în greutate sau să supraviețuiască și să ajungă pupe. Substanța chimică eliberată în insecte este cunoscută ca fluoroacetat, care este apoi convertită în fluorocitrat, otrava reală. Posibilitățile de utilizare a acestor compuși au fost cunoscute, dar problema care se punea era că ele erau toxice pentru multe alte animale. Acest lucru a fost înlăturat de acești noi compuși sintetizați, deși ei au dezavantajul că nu sînt atît de puternici ca însăși fluorocitratul.

ECN, nr. 1075, mart. 1983, p. 19

L.B.

Progrese în tehnologia separării cu ajutorul membranelor

Separarea din amestecuri a substanțelor componente, cu ajutorul membranelor, a cunoscut, în ultimii ani, o foarte rapidă extindere în industrie și în laboratoare, în separarea hidrocarburilor, în operații de purificare a produselor chimice, farmaceutice și biologice, în procesele de desalinizare a apei și în cele de epurare a apelor reziduale. Odată cu extinderea acestei metode, în industrie, s-a împămîntenit termenul de permeație, pentru această operație de separare.

Una din cele mai recente aplicații ale permeației constă în comercializarea membranelor de separare sau purificare a amestecurilor de gaze, din rafinării, din instalații chimice sau din gaze naturale.

În paralel cu aceste aplicații, au luat amploare și cercetările fundamentale, pentru o cunoaștere mai adîncită a fenomenelor ce au loc, în cursul acestor operații.

Ca urmare a faptului că separarea gazelor, cu ajutorul membranelor, s-a dovedit a prezenta importante avantaje economice, în comparație cu procesele convenționale de separare, atît din punctul de vedere al investiției specifice, cît și al costului operației, aceasta va cunoaște o dezvoltare cel puțin similară cu cea pe care au cunoscut-o, în urmă cu 4 decenii, tehnologiile de adsorbție și absorbție.

Separarea componenților dintr-un amestec de gaze, cu ajutorul membranelor, se bazează pe faptul că anumite specii moleculare pătrund mult mai repede decît altele prin membrane de separare, datorită diferenței de mobilitate a moleculelor, la diferite specii moleculare, sau a solubilității diferite a acestora în materialul membranei.

Întrucît, pentru a fi utilizate, pe scară industrială, membranele de separare trebuie să aibă o selectivitate bună și să permită trecerea cu viteze mari a speciilor moleculare, față de care membrana este permeabilă, s-a recurs la așa-numitele membrane asimetrice, care au un strat activ foarte subțire (ce vine în contact cu amestecul de gaze), așezat pe un strat microporos, ambele așezate pe o țesătură de fibre din sticlă, folosită ca suport. Stratul activ este alcătuit din polimeri.

Cu ajutorul unor astfel de membrane se pot separa, în prezent, componenții din următoarele amestecuri: hidrogen—hidrocarburi, hidrogen—oxid de carbon, heliu—hidrocarburi, vapori de apă—hidrocarburi, hidrogen sulfurat—hidrocarburi, bioxid de carbon—hidrocarburi, bioxid de carbon—azot, bioxid de carbon-oxid de carbon, oxizi de azot—oxid de carbon, oxizi de azot—azot, oxigen-azot, bioxid de carbon—aer.

În perspectiva apropiată, se întrevăd, pe baza cercetărilor și a experimentărilor în curs de desfășurare, noi posibilități de separare a componenților, din următoarele amestecuri de gaze: hidrogen—bioxid de carbon, hidrogen sulfurat—bioxid de carbon, amoniac—hidrogen, amoniac—hidrocarburi—azot, bioxid de sulf—hidrocarburi, bioxid de sulf—bioxid de carbon, oxizi de azot—hidrocarburi, azot—hidrocarburi, metan—hidrocarburi C_2^+, argon—aer, vapori organici. Domeniul actual de utilizare a membranelor de separare este limitat de următoarele condiții:

— debitul de gaze să nu depășească 8 mil. m^3/zi;

— concentrația în specia moleculară care traversează membrana trebuie să fie de 10—85 mol%;

— limitele de presiune a gazelor supuse separării sînt 17—140 at;

— limitele de temperaturi ale gazelor supuse separării sînt 0—60°C;

— gradul de recuperare, prin separare, este de 85—95%, iar puritatea gazului separat nu depășește 98%.

Separarea gazelor cu ajutorul membranelor prezintă o serie de avantaje importante, ca, de exemplu, consumul foarte redus de energie, volum și greutate mică de utilaje (foarte important pentru amplasarea lor pe platforme de extracție marină) personal de exploatare și întreținere redus etc.

În cazul gazelor naturale, conținînd bioxid de carbon și/sau hidrogen sulfurat, a deshidratării gazelor naturale, a recuperării metanului din biogaz, a corectării raportului dintre componenți în gazul de sinteză și a recuperării heliului din gazele naturale, la costul separării cu ajutorul membranelor trebuie adăugat și costul recomprimării gazelor separate, întrucît, prin trecerea gazelor prin membrane, presiunea inițială se reduce la 1/3. Chiar și în aceste condiții, în cele mai multe cazuri, costul recomprimării gazelor este mai mic decît cel al căldurii folosite în cazul procedeelor convenționale de separare.

Un alt domeniu de aplicare a procedeelor de separare cu ajutorul membranelor, în care acestea s-au dovedit a fi eficiente din punct de vedere economic, este cel al separării, dintr-un amestec de gaze la presiuni mari, a unui component, care există în amestec în cantități mici și față de care membrana folosită este foarte permeabilă. În această situație, se separă, cu ușurință, vaporii de apă dintr-un amestec de hidrocarburi; hidrocarburile aromatice existente în cantități mici dintr-un amestec de hidrocarburi alifatice, hidrocarburi clorurate, alcooli și cetone etc. în care purificarea componentului principal se face, practic, fără pierderi semnificative.

Cercetările aplicate, ce se desfășoară intens, în domeniul permeației, sînt axate, în principal, pe realizarea unei creșteri substanțiale a selectivității membranelor și a unei prelungiri a duratei de utilizare. Prin creșterea selectivității se va reduce și pierderea de presiune a compușilor ce trec prin membrană reducînd, în continuare, costurile actuale de comprimare. Astfel, în cazul în care diferența dintre vitezele de permeație a oxigenului și a azotului ar crește, de la 5 (cît s-a realizat pînă acum) la 20, costul separării celor 2 componenți s-ar reduce cu aproape 50%. O aplicație practică a acestei îmbunătățiri ar permite obținerea, în condiții mai economice, a unui aer îmbogățit în oxigen, care ar avea multiple utilizări industriale,

ca, de exemplu, la arderea hidrogenului sulfurat cu aer îmbogățit, pentru obținerea bioxidului de sulf, în instalațiile Claus de recuperare a sulfului.

Pe baza cercetărilor inițiate, se apreciază că noile membrane vor putea fi utilizate și la temperaturi mai ridicate și la presiuni mai mari, la care actualii polimeri folosiți la confecționarea stratului activ al membranelor se înmoaie sau se distrug. Creșterea temperaturilor de lucru la viitoarele membrane va duce în mod inerent, și la reducerea suprafețelor necesare, ca urmare a creșterii vitezei de permeație, odată cu creșterea temperaturii. Creșterea presiunii de lucru va duce, de asemenea, la reducerea suprafeței membranelor de separare, precum și la o reducere a pierderilor de presiune la separare.

Prin realizarea acestor obiective, se urmărește, printre altele, și recuperarea hidrogenului, în instalațiile de sinteză a amoniacului.

Realizarea de membrane de separare, care să poată fi utilizate în condiții de lucru mai severe, necesită îmbunătățiri, în privința adezivilor, a substanțelor peliculogene și a altor materiale, ce intră în componența membranelor.

Pe măsura acumulării de noi date, se prevede și realizarea unor dispozitive de separare, mai compacte, capabile a fi utilizate la instalații industriale de debite mari.

La acest proces de dezvoltare a tehnologiei de separare, cu ajutorul membranelor, activitatea de cercetare fundamentală trebuie să aducă o contribuție importantă, în următorii ani. Astfel, deși în domeniul utilizării polimerilor, ca membrane pentru separarea gazelor există preocupări mai vechi, la ora actuală nu se dețin date fundamentale sau vreo teorie, care să permită pe bază de criterii științifice alegerea unui polimer, care să asigure o selectivitate optimă pentru separarea gazelor, dintr-un amestec dat. Mai mult decît atît, erorile efectuate în diverse laboratoare din lume cu prilejul determinării vitezelor de permeație a diferitelor gaze, din lipsa unor metode unitare de lucru, fac ca rezultatele obținute să nu fie întotdeauna reproductibile.

Toate aceste dificultăți trebuie, în prezent, depășite, pentru a putea extinde domeniile de utilizare a membranelor la separarea gazelor, în condiții eficiente, ținînd seama de nevoile actuale ale industriei și de necesitatea stringentă de a realiza procedee de separare cu consumuri energetice substanțial reduse, în comparație cu cele convenționale, aplicate în prezent.

Din cercetările efectuate pînă în prezent, specialiștii apreciază că, prin folosirea unor noi polimeri, depuși pe un suport de fibre de sticlă tubulare, prin tehnologii noi (depuneri cu ajutorul plasmei, polimerizări în situ etc.) este posibilă creșterea selectivității actuale a membranelor de separare existente, de 10 pînă la 100 ori.

Un domeniu nou de cercetare, în tehnologia separării gazelor cu ajutorul membranelor, ce prezintă mult interes este cel al separării prin membrane noi a componenților unui amestec în stare de vapori, în timpul unei evaporări rapide, ca, de exemplu, la separarea apei din amestecul azeotrop apă—alcool etilic, cu recuperarea maximală a căldurii consumate.

Toate aceste preocupări vor permite, după părerea specialiștilor, realizarea unei noi generații de metode de separare, cu ajutorul membranelor, în următorii cinci ani.

Pentru moment, majoritatea membranelor de separare sînt confecționate fie din acetat de celuloză (limita de temperatură de utilizare fiind de 40°C) fie din polisulfone (limita de temperatură de utilizare fiind de 90°C, dar cercetările actuale se orientează și spre alte grupe de polimeri.

Datele obținute, pînă acum, în cercetările de laborator, în instalațiile pilot și în cele industriale (separarea hidrogenului rezultat din gazele reziduale de la o instalație de reformare catalitică cu un randament de recuperare de 93% a hidrogenului la o puritate de 94%) duc la concluzia că tehnologia de separare a gazelor cu ajutorul membranelor are trei importante domenii potențiale de aplicare industrială, și anume:

— recuperarea hidrogenului din gazele purjate de la fabricarea amoniacului;
— recuperarea hidrogenului din gazele reziduale de la procesele de hidrogenare din rafinării;
— separarea bioxidului de carbon de hidrocarburi din procesele de recuperare avansată a țițeiului din zăcăminte.

În ceea ce privește recuperarea hidrogenului din gazele purjate de la fabricarea amoniacului, prima instalație industrială de separatoare cu membrană a fost pusă în funcțiune în luna martie 1981 la o instalație de amoniac, de 1000 t/zi, aparținînd companiei Mississipi Chemical Corp. și amplasată la Yazoo City. Înainte de creșterea prețului resurselor energetice, o parte din gazele care circulau în instalația de sinteză a amoniacului erau purjate la o termocentrală, unde au fost utilizate ca gaze combustibile, purjarea avînd ca scop menținerea concentrației în gaze inerte a amestecului de gaze din instalația de sinteză la un nivel acceptabil. Ca urmare a creșterii prețului resurselor energetice, a apărut necesitatea recuperării hidrogenului și a azotului din gazele purjate. Inițial, recuperarea hidrogenului se realiza prin separare criogenică, iar din anul 1981, așa cum s-a menționat, această recuperare a început să fie realizată prin separare cu ajutorul membranelor.

Un studiu comparativ, privind eficiența recuperării hidrogenului din gazele de purjă prin criogenie, pe o instalație criogenică tip Petrocarbon sau prin separarea cu membrane de tip Monsanto, la o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi duce la următoarele concluzii:

— gradul de recuperare a hidrogenului crește, de la 94,6%, prin criogenie (cazul 1), la 95,7% în cazul separării cu ajutorul membranelor (cazul 2);
— puritatea hidrogenului scade, de la 92,5%, în primul caz, la 87,8%, în al doilea caz;
— gradul de recuperare a amoniacului crește de la 98,7%, în primul caz, la 99,8%, în al doilea caz.

În ceea ce privește consumul de utilități, deși acestea sînt diferite în cele două cazuri, pe ansamblu, costurile sînt comparabile.

Tot comparabile sînt și costurile utilajelor celor două tipuri de instalații (criogenică și cu membrane), așa încît, pe baza performanțelor obținute, pe scară industrială, pînă în prezent, costul recuperării hidrogenului din gazele purjate de la sinteza amoniacului cu ajutorul membranelor este comparabil cu cel obținut la instalațiile criogenice.

Tehnologiile separării hidrogenului, cu ajutorul membranelor prezintă, totuși, și unele avantaje suplimentare, cu lipsa de echipamente în mișcare (unitățile criogenetice implică paturi cu site moleculare, care trebuie să funcționeze alternativ, precum și mecanisme de încălzire, pentru deshidratarea, de asemenea alternativă a sitelor moleculare, precum și faptul că instalațiile de separare cu ajutorul membranelor, funcționînd la temperaturi apropiate de cea a mediului ambiant nu implică consumul de timp suplimentar pentru răcirea instalației.

Este posibil ca o viitoare nouă generație de membrane și, respectiv, de tehnologii de separare a hidrogenului, cu ajutorul acestora, să fie atît de eficientă încît să nu mai fie necesare comparațiile cu procedeele convenționale, în viitorii cîțiva ani.

O situație mult mai avantajoasă o prezintă recuperarea hidrogenului cu ajutorul membranelor, în comparație cu procedeul de recuperare prin adsorbție cu presiune oscilantă, folosit la recuperarea acestuia, din gazele reziduale, din rafinării. Dintr-un studiu comparativ rezultă:

— la capacități de producție egale, costul instalației de separare cu ajutorul membranelor este cu circa 40% mai mic decît cel al instalației de separare prin adsorbție sub presiuni oscilante;

— costul hidrogenului recuperat este cu circa 17% mai mic, în cazul separării acestuia cu ajutorul membranelor, decît prin adsorbție cu presiune oscilantă. Hidrogenul obținut cu ajutorul membranelor are o puritate de 93%.

Toate aceste avantaje permit să se întrevadă că separarea hidrogenului din gazele reziduale de la rafinării, cu ajutorul membranelor, va cunoaște o extindere mai rapidă, decît în industria amoniacului.

Hydroc. Proc. 8/83

din țările socialiste

R. P. Chineză

În R. P. Chineză, se construiește o nouă instalație pentru fabricarea etilenglicolului, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, ce urmează a fi pusă în funcțiune, în anul 1987. Etilenoxidul necesar va fi realizat într-o instalație corespunzătoare, ce se construiește, în paralel, și care va fi realizată pe baza procedeului de oxidare a etilenei cu oxigen, pus la punct de către compania Scientific Design. Activitatea de engineering pentru cele două instalații se realizează cu concursul companiei japoneze Toyo Engineering, iar catalizatorul necesar va fi livrat de compania Halcon. Aceste instalații constituie al doilea grup, ce va funcționa, în China, pe baza acestui procedeu.

★

La sfîrșitul acestui an, va fi pusă în funcțiune, în provincia Giangsu, o nouă instalație pentru fabricarea fibrelor sintetice, pentru care tehnologia și activitatea de engineering este asigurată de compania elvețiană EMS-Inventa.

★

Tot în R. P. Chineză, se construiește un mare complex pentru producția fosfatului de amoniu, la Tongling, care va produce, în anul 1986, 140 000 t/an fosfat de amoniu. O altă instalație pentru fabricarea tripolifosfatului de sodiu se construiește în cadrul complexului de la Yunan. În prima etapă, pe această platformă, se va produce 70 000 t/an tripolifosfat de sodiu și 30 000 t/an fosfor elementar. Într-o a doua etapă, producția de tripolifosfat de sodiu va crește cu încă 50 000 t/an, situație, în care, se apreciază că necesarul țării pentru acest produs va fi în întregime asigurat, prin producție proprie, renunțîndu-se, astfel, la importul acestuia, care, în prezent, este evaluat la 60 mil. $, anual.

La mijlocul acestui an în China va fi pusă în funcțiune o instalație pentru fabricarea fibrelor poliesterice preorientate, cu o capacitate de producție de 10 t/zi. Această instalație se realizează în colaborare cu compania vest-germană Didier Engineering, pe baza procedeului propriu al acestuia.

M.L

R. P. Polonă

În anul trecut, a fost pusă în funcțiune la complexul petrochimic de la Wloclawek, din Polonia, o instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an. Această instalație a fost construită cu concursul companiei britanice Petrocarbon. În paralel cu aceasta, s-a construit și se pun în funcțiune pe aceeași platformă și o instalație pentru fabricarea clorurii de vinil monomer, cu o capacitate de producție de 205 000 t/an, cu concursul companiei britanice Davy.

Hidrocarburile clorurate rezultate ca subproduse sînt utilizate, pe aceeași platformă, la fabricarea tetraclorurii de carbon și a percloretilenei.

Pentru realizarea monomerului, a fost construită și pusă în funcțiune și o instalație de electroliză a soluției de clorură de sodiu, cu o capacitate de producție de 197 000 t/an sodă caustică.

M.L.

R. P. Bulgaria

În Bulgaria la Yambol urmează să fie construită o instalație pentru fabricarea a 500 000 t/an alchilbenzeni liniari. Instalația urmează să fie realizată în colaborare, cu ajutorul companiei nord-americane U.O.P. Materiile prime necesare fabricației alchilbenzenilor liniari, și anume, benzenul și *n*-parafinele vor fi asigurate de la Combinatul petrochimic de la Bugas.

Noua instalație cuprinde următoarele secții:

— prepararea utilităților;
— o instalație U.O.P.-Pacol;
— o instalație U.O.P. pentru fabricarea detergenților alchilați;
— o instalație pentru reciclarea uleiului de încălzire.

Utilajele necesare vor fi realizate, în cea mai mare parte, în Bulgaria, pe baza proiectelor puse la dispoziție de U.O.P.

M.L.

R. S. Cehoslovacă

La Complexul petrochimic Slovnaft, din Bratislava, care este cel mai mare complex petrochimic din Cehoslovacia, a fost inițiat un amplu program de modernizare a instalațiilor existente. În cadrul acestui program, prima instalație de polietilenă de mică densitate, construită în anul 1966, cu concursul firmei britanice Sin Chem, pe baza procedeului I.C.I., la o capacitate de producție de 32 000 t/an este supusă, cu concursul unor firme japoneze, unui proces de modernizare, care constă atît din trecerea instalației pe producția de polietilenă liniară de densitate mică, cît și din mărirea capacității de producție. Într-o etapă viitoare, urmează să fie modernizată și cea de-a doua instalație de polietilenă de densitate mică, construită în anul 1975, tot cu concursul firmei Sin Chem.

În ceea ce privește cea de-a treia instalație de polietilenă de densitate mică, din cadrul complexului petrochimic de la Bratislava, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an și care a fost construită cu concursul companiei franceze Cd. F. Chimie, și aceasta urmează a fi modernizată, într-o etapă ulterioară.

M.L.

R. D. Germană

În R. D. Germană, la Combinatul Chimic de la Leuna, se află în curs de construcție o instalație de metanol, cu o capacitate de producție de 450 000 t/an, cu concursul companiei austriece Voest-Alpine. Ca subcontractatori figurează companiile Klöchner și ENI.

Această instalație va funcționa pe baza procedeului Lurgi, de sinteză a metanolului la presiune joasă și a procedeului Shell, de oxidare parțială.

Instalația va fi pusă în funcțiune, în anul 1985. Se preconizează ca o mare parte a producției să fie destinată exportului.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Sarcini electrice libere şi legate în pigment de TiO_2. S-a stabilit experimental că stabilitatea la lumină a pigmentului de dioxid de titan este strîns corelată cu existenţa sarcinilor electrice libere şi legate în structura pigmentului. Cercetările electrofizice efectuate pe mostre industriale de pigment de TiO_2, obţinut prin procedeul sulfuric, au arătat că formarea sarcinilor libere se explică prin prezenţa ionilor Ti^{3+}, iar a sarcinilor legate — prin prezenţa apei pe suprafaţa particulelor de TiO_2. Introducerea în masa pigmentului a unor adaosuri de aluminiu, siliciu şi zinc modifică aderenţa apei pe suprafaţa particulelor de TiO_2.

ZARKO, V. I., KOZUB, G. M., SMIRNOVA, N. P. şi CIUIKO, A. A., Ucr. Him. J., **49**, nr. 10, oct. 1983, p. 1037—1039.

G.G.

Legături de hidrogen şi alte interacţiuni polare ale 1-, 2- şi 4-octinelor în solvenţi organici. S-au determinat căldurile de vaporizare ale 1-, 2- şi 4-octinei, cu valori de 10,11, 10,63 şi, respectiv, 10,21 kcal/mol. S-au măsurat căldurile de dizolvare ale octinelor şi *n*-octanului în stare lichidă în heptan, ciclohexan, 1,2-dicloretan, *n*-butileter, etanol, trietilamină, dimetilsulfoxid, butirolactonă, dimetilformamidă şi triamidă hexametilfosforică. S-au calculat entalpiile de transfer de la starea de vapori pentru fiecare soluţie. S-a constatat că entalpiile de formare a legăturilor de hidrogen devin mai exotermice cînd se trece de la un solvent la altul, în ordinea menţionată. Corelările cu parametrii solventului π^* şi β indică faptul că alte interacţiuni polare (posibil dipol—dipol indus) sînt mai mari pentru 1-octina decît pentru 2- şi 4-octina.

HALLMAN, J. H. ş.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 9, sept. 1983, p. 2044—2047.

T.S.

Funcţii de aciditate. Sînt trecute în revistă funcţiile de aciditate ţinînd cont de noile teorii. Se discută pe scurt scara lui H_0 şi alte scări determinate în mediu acid, utilizînd ipoteza lui Hammett (aproximaţia de ordinul zero). Similar s-au studiat scările în mediu puternic bazic. S-au tabelat datele de literatură referitoare la scările funcţiilor de aciditate în soluţii acide apoase, soluţii acide apoase/solvent organic, medii bazice apoase, împreună cu cele privind amestecurile bază/solvent organic la concentraţii fixe sau variabile ale bazei. Sînt raportate peste 400 funcţii de aciditate care includ mai multe scări electrochimice. S-au discutat diferite căi de abordare utilizate pentru determinarea funcţiilor universale plecînd de la aceste date. Scara de activitate a protonului bazată pe metoda determinării lui pK_{BH} şi pe scara electrochimică H_{GF} este de primă importanţă. S-a utilizat ordinul de aproximare presupunînd linearitatea logaritmului raporturilor coeficienţilor de activitate pentru a introduce metoda acidităţii în exces a lui Bunnett-Olsen.

COX, R. A. şi YATES, K., Can. J. Chem., **61**, nr. 10, oct. 1983, p. 2225—2243.

T.S.

Influenţa gazelor acide asupra curbei de topire a sulfului. În timpul producerii gazelor acide care conţin sulf elementar dizolvat, depunerea şi solidificarea sulfului cauzează blocări frecvente în conducte sau în depozitele geologice. În scopul de a determina starea de agregare a sulfului în condiţii de interes tehnic, s-a măsurat curba de topire a elementului în domeniul 1—500 bar, în mediu de dioxid de carbon, metan, hidrogen sulfurat şi amestecuri metan—hidrogen sulfurat. În prezenţa dioxidului de carbon sau metanului, punctul de topire a sulfului creşte continuu cu creşterea presiunii, în timp ce în cazul hidrogenului sulfurat sau amestecului metan—hidrogen sulfurat, punctul de topire descreşte iniţial, trece printr-un minim şi apoi creşte linear cu creşterea presiunii. Punctul de topire minim descreşte cu creşterea conţinutului de hidrogen sulfurat şi la un conţinut de 25% vol., la o presiune de aproximativ 200 bar, scade la 100°C. Dacă este folosit ca mediu hidrogenul sulfurat pur, punctul minim de topire a sulfului este 91°C, la 110 bar.

WOLL, W., Erdoel Erdgas, **99**, nr. 9, sept. 1983, p. 297—300.

T.S.

Caracterizarea structurii porilor unor cărbuni activi cu ajutorul calorimetriei de imersie. Sînt descrise cercetările experimentale efectuate pentru caracterizarea sistemului microporos a şase cărbuni comericali. S-au măsurat în acest scop căldurile de imersie în benzen ale cărbunilor şi saturarea lor ca vapori de apă. Interpretarea s-a făcut cu teoria lui Dubinin a umplerii volumului. Rezultatele au fost comparate cu cele stabilite cu ajutorul altor metode, acuzînd o bună concordanţă. Metoda este mai simplă decît stabilirea porilor cu picnometru sau prin adsorbţie de N_2. Comparativ cu metoda cu sorbţie de vapori de apă apar, însă, anumite discrepanţe.

RADEKE, K.-H., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 9, sept. 1983, p. 466—468.

E.B.

Stabilitatea termodinamică a hidraţilor sulfatului de calciu. Se prezintă o sinteză a rezultatelor cercetărilor efectuate în domeniul stabilităţii termodinamice a sulfatului de calciu dihidratat. Se descriu metodologia de lucru şi aparatura utilizate pentru determinarea temperaturilor de transformare în reacţia:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O + 3/2\ H_2O \text{ (lichidă)},$$

pe baza determinării căldurilor de reacţie şi a entropiilor reactanţilor. Au fost determinate temperaturile de echilibru în sistemele $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaSO_4 \cdot 1/2H_2O - H_2O$ şi $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O - CaSO^- - H_2O$, la presiune atmosferică.

PIEVSKII, I. M., HOZEAINOV, A. M. şi CERNÎŞEVA, R. A., Ucr. Him. J., **49**, nr. 10, oct. 1983, p. 1030—1034.

G.G.

Studiul experimental al teoriei termodinamice statistice a umflării pe geluri de polimer reticulate. 3. Studii pe geluri de poliacetat de vinil—toluen. Din măsurători mecanice şi de micşorare a gradului de umflare la echilibru efectuate pe geluri de poliacetat de vinil—toluen, autorii au determinat variaţia globală a potenţialului chimic al diluantului $(\Delta\mu_1)_{tot}$, precum şi componenta elastică $(\Delta\mu_1)_{el}$ şi cea de amestecare $(\Delta\mu_1)_{mix}$ a acestuia. Ei au stabilit că dependenţa de concentraţie a componentei legate de reticulare $[(\Delta\mu_1)_{CF}]$ a lui $(\Delta\mu_1)_{tot}$ diferă în mod semnificativ de cea prezisă de teoria Flory-Wall-Hermans. Prin metode independente s-a arătat că parametrul K_2, care figurează în teoria statistică a umflării, este egal cu zero. Din cercetările autorilor a reieşit că $\chi_g - \chi_s \approx 0{,}03 - 0{,}05$ (χ_g, respectiv χ_s, sînt parametrii de interacţiune Huggins pentru polimerul reticulat, respectiv nereticulat), precum şi că χ_g nu depinde de topologia gelurilor. Pe baza datelor experimentale, autorii au ajuns la concluzia că componentele variaţiei totale a potenţialului chimic la gelurile de poliacetat de vinil—toluen pot fi deduse cu o bună aproximare din teoria James-Guth, avînd în vedere modificarea valorii parametrului χ, datorită reticulării.

HORKAY, F. şi NAGY, M., Magy. Kém, Folyóirat, **89**, nr. 9, sept. 1983, p. 406—413.

A.W.

Limitele termodinamice şi cinetice în procesul stocării de energie liberă prin sisteme fotosintetice. În articol sînt explorate limitele cinetice ale transmisiei energiei luminoase utilizînd un model simplu pentru pompa de protoni activată prin lumină. În starea staţionară îndepărtată de echilibru de interes biologic. eficienta transferului de energie liberă şi a producerii de entropie pot fi maximizate simultan în raport cu constantele cinetice pentru relaxarea stării excitate. Concluzia articolului este aceea că eficienţa ridicată în transferul şi stocarea de energie liberă şi producerea de entropie ridicată nu sînt scopuri contradictorii în stările staţionare îndepărtate de echilibru. Într-o viitoare lucrare, utilizînd

sisteme model mai complete, se va încerca să se dea răspuns la întrebarea dacă valorile optime ale constantelor cinetice sînt apropiate de valorile măsurate. Această problemă este legată de strategia optimă a vieţii pentru a menţine structuri de mică probabilitate.

JURATIĆ, D., Croat. Chem. Acta, 56, nr. 3, 1 oct. 1983, p. 383—387.

A.W.

Cinetica pirolizei cărbunilor ca bază pentru proiectarea unor reactoare industriale. Articolul descrie metodele şi rezultatele unor cercetări cinetice efectuate cu scopul proiectării de reactoare, dar care se sprijină pe o interpretare fizico-chimică. Ca exemplu a fost aleasă o reacţie fundamentală în tehnica cărbunilor, anume piroliza. Prin piroliza cărbunilor se înţelege transformarea lor în cocs, gudroane şi gaze, în urma unei descompuneri termice, care începe la temperaturi mai mari de 300°C. În prezenţă de hidrogen molecular, procesul se numeşte hidropiroliză; scopul este mărirea randamentului de gudroane. În tehnică, piroliza are un rol important: ea este baza procesului de cocsificare şi reacţia de pornire în toate reactoarele unde are loc o transformare termică a cărbunilor (gazeificări şi hidrogenări), precum şi a arderilor. Procedeele de piroliză mai permit şi transformarea cărbunilor pe o a „treia cale" (în afară de gazeificare şi hidrogenare) în gaze şi produse lichide. În articol se discută problema proiectării unor aparate industriale luînd ca exemplu un reactor de praf zburător în care se poate realiza piroliza cărbunilor. Ca bază pentru proiectare a fost cercetată cinetica pirolizei cărbunilor în cazul modificării granulaţiei, a formării de gaze, a formării de gudroane şi aromatice BTX. Din datele experimentale se pot determina parametrii cinetici cu care se poate descrie formarea de produse la piroliză pentru alte raporturi temperatură/timp. Relaţiile matematice stabilite pornesc de la premisa fizico-chimică că viteza de formare a anumitor produse este dependentă de concentraţia grupelor funcţionale care, la descompunerea termică, conduc la produsul respectiv. Vitezele de formare şi randamentele lichidelor şi gazelor, precum şi modificările solidelor au fost cercetate la presiuni de 1—100 bar şi viteze de încălzire de 0,05 pînă la peste 1 000 K/s. Studiul efectuat a lărgit baza modelării de reactoare pentru piroliza cărbunilor. Modul de concepţie poate fi aplicat şi pentru alte procese din industria chimică.

VAN HEEK, H. K., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 10, oct. 1983, p. 777—784.

E.B.

Proprietăţile de acid—bază şi catalitice ale $ZrO_2 - SnO_2$. Au fost preparate diferite specii de sisteme ZrO_2-SnO_2, deosebite între ele prin compoziţie şi temperatura de calcinare, la care s-au determinat proprietăţile de acid—bază (prin metoda cu indicator şi adsorbţie de CO_2 şi NH_3) şi cele catalitice. Activitatea catalitică a fost testată la izomerizările ciclopropanului şi 1-butenei, precum şi la descompunerile 2-butanolului şi diacetonalcoolului. Catalizatorul de ZrO_2-SnO_2 (9:1) manifestă cea mai mare activitate la izomerizarea ciclopropanului. El conţine cea mai mare cantitate de acid şi are cea mai mare tărie acidă, dintre catalizatorii studiaţi. Eficienţa lui de catalizator acid se manifestă şi la deshidratarea 2-butanolului. Pe de altă parte, activităţile catalizatorilor la izomerizarea 1-butenei şi descompunerea diacetonalcoolului sînt în corelaţie cu proprietăţile bazice ale catalizatorilor. În general, catalizatorul ZrO_2-SnO_2 (9:1) poate fi considerat un catalizator acid solid avînd o tărie acidă moderată ($H_0 \leq -3$). Spre deosebire de el, catalizatorii de ZrO_2-SnO_2 cu compoziţii diferite au o proprietate bazică definită. Proprietăţile de acid—bază reflectă comportarea catalitică.

WANG, G.-W., HATTORI, H. şi TANABE, K., Bull. Chem. Soc. Japn. 56, nr. 8, aug. 1983, p. 2407—2410.

E.B.

Cataliza prin „cromit de cupru". 1. Influenţa reducerii cu hidrogen asupra compoziţiei, structurii şi activităţii catalitice la descompunerea metanolului. Activitatea catalitică a tetraoxidului de dicrom (III) şi cupru (II)$_{II}$, $CuCr_2O_4$, (cromit de cupru) variază deseori cu metoda de preparare şi condiţiile de tratare prealabilă. Mai ales în condiţii reducătoare poate avea loc o reducere la suprafaţa sau în masa catalizatorului, ceea ce influenţează activitatea catalitică în proces. Autorii au studiat influenţa reducerii cu hidrogen asupra compoziţiei, structurii şi activităţii catalitice a cromitului de cupru, în diferite condiţii. Urmărind modificările de compoziţie şi structură a catalizatorului, atît la suprafaţă cît şi în masă, s-a constat că la încălzire în hidrogen, Cu^{II} trece în Cu^{I} şi apoi în Cu^0. Ca reacţie de test s-a ales descompunerea metanolului. Se discută contribuţia speciilor Cu^{II}, Cu^{I} şi Cu^0 la activitatea catalitică a cromitului de cupru şi asemănarea, în ceea ce priveşte caracterul reacţiei, a două probe de catalizator care au la suprafaţă diferite compoziţii şi stări de valenţă ale cuprului. De asemenea s-a studiat influenţa unor tratamente reducătoare asupra oxizilor simpli CuO şi Cr_2O_3 în comparaţie cu influenţa unor astfel de tratamente asupra $CuCr_2O_4$.

IIMURA, A., INOUE, Y. şi YASUMORI, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 8, aug. 1983, p. 2203—2207.

E.B.

Influenţa condiţiilor de preparare asupra compoziţiei fazice şi a macrostructurii catalizatorilor pe bază de aluminiu—molibden—crom. Catalizatorii pe bază de Al—Mo—Cr prezintă o activitate ridicată în reacţiile de hidrocracare, aromatizare şi dehidrogenare a hidrocarburilor. Din cercetarea metodelor de preparare a catalizatorilor arătaţi a rezultat că compoziţia lor fazică nu depinde de succesiunea în care se depun componentele pe suportul de alumină. Prin calcinare la temperatura de 650°C, în catalizatori iau naştere următoarele faze: spinelică (soluţie solidă de Cr_2O_3 în γ-Al_2O_3); de tip molibdat (molibdaţi de Al şi Cr); α-Cr_2O_3, de tipul corindonului.

ELBERT, E. I., FRIDMAN, V. Z., PETROV, I. A. şi TREASUNOV, B. G., J. Pricl. Him., 56, nr. 9, sept. 1983, p. 1977—1983.

G.G.

Activitatea şi morfologia catalizatorilor uzaţi de la sinteza amoniacului. Morfologia catalizatorilor de fier multicomponenţi folosiţi în tehnologiile de sinteză a amoniacului are o importanţă deosebită în desfăşurarea corespunzătoare a procesului chimic. Lucrarea detaliază rezultatele unui studiu comparativ al morfologiei şi activităţii catalitice la catalizatorii KM—1—R proaspăt şi uzat, după utilizarea timp de şase ani într-un reactor industrial. Suprafaţa specifică, măsurată prin adsorbţia argonului, descreşte lent, dar continuu şi proporţia de pori de peste 50 nm creşte în timpul utilizării, cu excepţia acelor particule de catalizator din straturile superioare ale patului de catalizator, care au fost contaminate cu otrăvuri (S, P şi Cl) şi care în consecinţă, au fost operate la temperatură mai joasă. Întrucît microstructura catalizatorilor este influenţată de mai mulţi factori (otrăvire, şoc termic etc), nu poate fi stabilită o relaţie matematică între activitate şi morfologie, însă existenţa unei strînse corelaţii este certă.

KARDI, F. ş.a. Hung. J. Ind. Chem., 11, nr. 2, 1983, p. 147—156.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Cercetări analitice selecţionate privind utilizarea diamidei esterului fenilic al acidului fosforic (PPDA), inhibitor de urează, la îngrăşarea solului cu uree. Prin colaborare între diferite instituţii, în R.D.G. au fost cercetaţi aproximativ 14 000 compuşi şi combinaţii de ingredienţe active, în privinţa acţiunii lor de inhibare a ureazei şi au fost daţi parametri pentru utilizarea lor în practică. Din gama de ingredienţe studiate, din considerente biochimice, de microbiologie a solului, toxicologice şi de sinteză chimică, clasa amidelor esterilor fosforului (V) a îndeplinit cel mai bine cerinţele practice pentru un inhibitor al ureazei. Dintre aceste amide, cele mai multe avantaje, atît din punctul de vedere al comportării fizico-chimice (înainte de toate, în privinţa comportării de translocaţie), cît şi ca posibilitate de sinteză, de realizare chimico-tehnică şi sub aspect economic. le întruneşte diamida esterului fenilic al acidului fosforic (PPDA). Pentru determinarea directă a PPDA, alături de

numeroase produse secundare apărute în procesul de producţie, de adaosuri tehnologice, de coloranţi şi produse de hidroliză, au putut fi elaborate două procedee fotometrice. Acestea furnizează rezultate exacte, cantitative, fără operaţii de separare preliminare, într-un timp scurt şi reproductibile, condiţii indispensabile pentru verificările necesare ale stabilităţii şi controlul de producţie. La baza acestor metode fotometrice stau două posibilităţi: determinarea substanţei organofosforice intacte cu ajutorul reacţiei Schönemann şi determinarea fenolului, ca produs de degradare primar al PPDA Rezultatele obţinute contribuie la utilizarea cu succes pentru întîia oară a unui inhibitor al ureazei, în vederea fertilizării cu uree a solurilor medii şi uşoare, cu o capacitate redusă de sorbţie.

WENZEL, K.-D., THIEME, H., OBERLÄNDER, H. şi DEDEK, W., Z. Chem. **23**, nr. 10, oct. 1983, p. 369—373.

A.W.

Tendinţele de dezvoltare a analiticii urmelor şi a substanţelor de înaltă puritate la molibden şi wolfram. Elementele molibden şi wolfram au dobîndit recent o însemnătate atît de mare, încît chimia lor analitică prezintă acum un interes deosebit. În ultimii ani au apărut o serie de metode şi procedee analitice noi, care permit determinarea unor concentraţii tot mai mici. Coborîrea limitelor de detecţie a fost realizată prin utilizarea unor reacţii chimice. ceea ce dovedeşte importanţa cunoştinţelor chimice pentru analitica modernă. Fără a minimaliza importanţa metodelor de determinare fizico-chimice sau a tehnicii de calcul moderne, se pare totuşi că în prezent are loc o renaştere a chimiei — a reacţiilor chimice — în analitică. Unul din obiectivele prezentului articol îl constituie demonstrarea acestei tendinţe de dezvoltare, care a fost sesizată pentru întîia oară, de curînd de Laitinen.

HENRION, G., SCHOLZ, F. şi SCHMIDT, R., Z. Chem., **23**, nr. 10, oct. 1983, p. 365—369.

A.W.

Complecşi metal-polialcoxilat. Se prezintă complexarea polialcoxilaţilor cu metale şi prepararea complecşilor de tetrafenilboraţi. Cele mai potrivite metode pentru analizarea alcoxilaţilor sînt bazate pe reacţiile lor de complexare cu metale în determinări gravimetrice, titrimetrice şi spectrofotometrice. Asemenea reacţii şi echilibrul dintre metalele complexate şi alcoxilaţii stau la baza electrozilor membrană pentru diverşi cationi, mai ales bariu, plumb şi calciu, şi a alcoxilaţilor înşuşi. Printre aplicaţiile electrozilor ion—selectivi de bariu şi de plumb sînt utilizările lor ca indicatori ai punctului final în titrarea potenţiometrică a ionului sulfat. Răspunsurile electrozilor pentru polialcoxilaţi pot fi folosite la evaluarea concentraţiilor critice de micelii şi analiza acestei categorii de agenţi activi de suprafaţă.

THOMAS, J. D. R., J. Ind. Chem. Soc., **59**, nr. 11—12, noiem.-dec. 1982, p. 1323—1328.

T.S.

Determinarea spectrofotometrică a fierului (II) după separare prin colectarea complexului său ternar cu 1,10-fenantrolină şi tetrafenilborat pe naftalină microcristalină. Complexul cationic între fier (II) şi 1,10-fenantrolină, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, reacţionează cu tetrafenilborat de sodiu formînd un complex ternar stabil, colorat şi solubil în apă. Complexul poate fi colectat cu uşurinţă pe naftalină microcristalină. El este solubil în acetonitril şi N,N-dimetilformamidă, care sînt miscibili cu apă. Au fost preparate soluţii ale acestui complex ternar cărora li s-au stabilit spectrele de adsorbţie, influenţa *p*H-ului asupra absorbanţei, influenţa concentraţiei de reactanţi şi de naftalină, influenţa timpului de agitare, a volumului fazei apoase etc. Pe baza condiţiilor optime au fost construite curbele de calibrare. S-a constatat că legea lui Beer a fost valabilă pentru 3—50 μg de fier(II) în 10 ml de N,N-dimetilformamidă, la 514 nm. Adsorbtivitatea molară la 514 nm esate $1{,}2 \cdot 10^4$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Devierea standard este 0,66%. Metoda este relativ simplă şi poate fi aplicată cu succes la determinarea fierului în aliaje de aluminiu, aluminiu şi aliaje cu magneziu.

CHANG, L.-F., SATAKE, M., BURI, B. K. şi BAG, S. P., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 7, iul. 1983, p. 2000—2003.

E.B.

Determinarea simultană a urmelor de carbazol şi antracen în dibenzofuran prin spectrometrie de fluorescenţă sincronă, după separare prin topire zonală. În spectrometria de fluorescenţă sincronă, un semnal de fluorescenţă este racordat în timp ce lungimile de undă de excitaţie şi de emisiune sînt explorate simultan cu un interval fix de lungimi de undă între ele. În articol se descrie determinarea simultană a urmelor de carbazol şi antracen în dibenzofuran prin măsurarea intensităţilor de fluorescenţă sincrone la 336, respectiv 381 nm. Limitele pentru determinare sînt 2 p.p.m. Separarea selectivă a carbazolului şi antracenului de impurităţi perturbante din proba de dibenzofuran se face înaintea determinării, printr-o tehnică de topire zonală, întrucît fiecare coeficient de distribuţie este mai mare decît unu. Recuperarea carbazolului şi antracenului este 99%, cu un coeficient de variaţie, de 1,2%, şi, respectiv, 92%, cu un coeficient de variaţie de 1,0%. Metoda propusă are o largă aplicabilitate la determinarea urmelor de carbazol şi antracen în probe de dibenzofuran care conţin impurităţi perturbante, însă, datorită separării prin topire zonală, necesită o cantitate relativ mare de probă şi este consumatoare de timp.

TACHIBANA, M. şi FURUSAWA, M. Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 8, aug. 1983, p. 2254—2257.

E.B.

Bioanalitică cu substanţe marcate. Metodele noi ale analiticii fac posibilă azi detectarea şi determinarea unei substanţe în concentraţii neimaginabil de mici. Procedeele radioanalitice au o sensibilitate de decelare deosebit de ridicată, sînt simple, sigure şi rapide. În anii care au urmat introducerii lor în cercetarea biologică şi medicală, metodele radioanalitice au cîştigat continuu în importanţă. Izotopii găsesc mereu noi domenii de utilizare. Ei fac posibilă elucidarea traseului şi a şederii în organism a medicamentelor chiar sub forma unor produse de degradare, precum şi urmărirea în lanţul nutritiv a celor mai mici reziduuri de substanţe veterinare şi de protecţie a plantelor. Radioizotopii se folosesc tot mai mult în radioliganzi, în vederea descoperirii sau verificării de noi ingrediente şi pentru testarea unei noi legături covalente, putînd prevedea astfel dacă o substanţă este genotoxică sau nu. În cazul unor probleme speciale, cum ar fi elucidarea unei structuri sau studii de bioaccesibilitate, proprietăţile izotopilor stabili pot fi combinate în mod avantajos cu cele ale izotopilor radioactivi. Fără bioanalitică cu substanţe marcate, elaborarea modernă şi raţională a substanţelor active nu mai poate fi concepută.

ECKERT, H. G., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 10, oct. 1983, p. 588—591.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

O preparare îmbunătăţită şi caracterizarea complecşilor de Co^{II} şi Co^{III} cu dodecawolframat ca ligant tetraedric. Autorii au raportat recent sintezele şi proprietăţile spectroscopice ale unor complecşi tetraedrici de metale complexe de tip $[MW_{12}O_{40}]$, unde $M = C^{II}$, Fe^{III}, Co^{II}, ligandul tetraedic fiind dodecawolframat. În articolul prezent, se descrie o metodă îmbunătăţită pentru prepararea ionului cobaltat (II) şi de trecerea lui la ionul cobaltat (III). Metoda propusă scurtează în mod remarcabil durata de preparare şi, mai ales, de purificare. Oxidarea sării de potasiu a compusului de Co^{II} la compusul corespunzător de Co^{III} s-a efectuat cu peroxidisulfat de potasiu. Puritățile şi coeficienţii de absorbţie ai compuşilor obţinuţi sînt superiori celor ai complecşilor sintetizaţi anterior. Ionul cobaltat (III) este un complex de spin înalt d^6 într-un cîmp tetraedic de ligand $W_{12}O_{40}$. El are proprietăţi spectrofotometrice interesante. În articol sînt comentate datele spectroscopice (spectre în IR atît în stare solidă cît şi în soluţie, spectrele în IR apropiat şi cele UV-vizibil, precum şi spectrele MCD în regiunea UV-vizibil) ale complexului cobaltat (III) de tetrabutilamoniu.

NOMIYA, K., KPBAYASHI, R. şi MIWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, nr. 8, aug. 1983, p. 2272—2275.

E.B.

Studiul influenței temperaturii asupra procesului de electroliză a galiului din soluții alcaline. S-a cercetat influența temperaturii asupra desfășurării procesului de depunere electrochimică a galiului metalic, din soluții industriale de galat de sodiu, de concentrație mică (9 g/l) și medie (43 g/l). S-a stabilit că, în cazul concentrațiilor mici de galiu, creșterea temperaturii pînă la 90°C favorizează procesul de depunere a metalului. În cazul concentrațiilor medii, lucrul optim corespunzător unor randamente de curent de peste 82%, se situează la temperaturi de 55–60°C.

SERGHEEV, G. I. și LIKASOV, A. A., Tvet. Met., nr. 10, oct. 1983, p. 63—66.

G.G.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Structura electronică a aliajelor eutectice din sistemele $A^{IV}B^{IV}$—NiSb. S-a cercetat structura electronică a soluțiilor solide limită și a eutecticelor din sistemele $A^{IV}B^{IV}$—NiSb (SnTe—NiSb); PbS—NiSb; PbSe—NiSb) și s-a studiat orientarea reciprocă a fazelor în sistemele arătate, la diferite compoziții molare ale componentelor. S-a stabilit că eutecticele ce se formează în sistemele menționate nu constituie amestecuri mecanice, ci sisteme heterofazice, în care între atomii componentelor, la limita dintre faze, se formează legături prin electroni comuni.

KAHARAMANOV, K. S., ROȘAL, R. M. și DIDÎK, V. V., Izv. Akad., Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 19, nr. 10, oct. 1983, p. 1613—1616.

G.G.

Cristalizarea substanțelor anorganice în condiții hidrotermale. S-a cercetat procesul de creștere în condiții hidrotermale (în autoclave) a monocristalelor unor compuși anorganici cu proprietăți seignettoelectrice și fotosemiconductoare. Au fost studiate următoarele sisteme: A^{V} B^{VI} C^{VII} (A^{V} = Sb, Bi; B^{IV} = S, Se, Te; C^{VII} = I, Br); A_2B_3 (A = Sb, Bi; B = S, Se); ABO_4 (A = Sb, Bi; B = Nb, Ta, Sb^{5+}). Au fost determinate legitățile generale fizico-chimice și cinetice privind formarea compușilor cercetați din soluții apoase, la temperaturi ridicate și au fost caracterizați compușii obținuți din punctul de vedere al proprietăților lor electronice.

Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 19, nr. 10, oct. 1983, p. 1651—1657.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Proprietățile topologice ale sistemelor benzenoide. 21. Teoreme, conjecturi, probleme nerezolvate. Articolul conține sinteza principalelor rezultate matematice (sub forma a 32 de teoreme și 5 conjecturi) privind sistemele benzenoide. Sînt demonstrate cîteva rezultate noi. De asemenea, se scot în evidență șapte probleme nerezolvate. Se prezintă rezultate privind proprietățile fundamentale ale grafurilor benzenoide, numărul structurilor Kekulé și formulele de sextet în rezonanță ale lui Clar.

GUTMAN, I., Croat. Chem. Acta, 56, nr. 3, 1 oct. 1983, p. 365—374.

A.W.

Influența izomeriei de structură asupra comportării spectrometrice de masă a compușilor heterociclici. 1. Studiul comparativ al izomerilor 1,2,4-triazolului. Autorii au studiat comportarea spectrometrică de masă a izomerilor de poziție ai derivaților de 1,2,4-triazol. Fragmentarea și posibilitatea de a diferenția izomerii de poziție ai compușilor examinați, pe baza spectrelor lor de masă depinde într-o mare măsură de natura substituentului R. Dacă prima treaptă a fragmentării nu vizează grupa R (seria IV) sau dacă se desface legătura β, respectiv, γ a grupei R, respectiv dacă desfacerea legăturii α este însoțită de o migrare H (seriile II și III), adică pe inelul heterociclic rămîne CH_2, C_2H_4, respectiv H, spectrul normal este caracteristic pentru diverșii izomeri, deoarece ionii formați nu dobîndesc prin izomerizare o structură comună. Dacă drumul principal de fragmentare este dat de ieșirea lui R din ionul molecular (seria I), spectrele izomerilor devin foarte asemănătoare. Totuși acești izomeri diferențiați pe baza dependenței de izomer a intensităților principalelor picuri metastabile, respectiv a energiilor de apariție a lor. Rezultatele obținute oferă și posibilitatea tragerii unor interesante concluzii privind structura ionică.

BUJTAS, GY., TAMÁS, I., REITER, J. și SOMORAI, T., Magy. Kém. Folyoirat, 89, sept. 1983, p. 397—402.

A.W.

Reacția de cicloadiție dublă a metilurilor de imidazoloniu. Reacții intermoleculare 1,3-dipolare și de cicloadiție Diels-Alder intramoleculare. Reacția metilurilor de tiazoliu cu metilenciclopropene avînd substituenți în poziția 4 este primul exemplu de reacție de cicloadiție dublă care include o reacție de cicloadiție 1,3-dipolară. Și metilurile de piridiniu pot fi folosite într-o reacție similară cu metilenciclopropene conducînd la compuși-cușcă. Imidazolul ar trebui să fie de asemenea dublu funcțional prin formarea unei ylide și prin reacția cu metilenciclopropene avînd substituenți nesaturați în poziția 1, dar nu au fost menționate exemple de reacție de cicloadiție 1,3-dipolare ale ylidelor de imidazoliu la dipolarofile olefinice. În articol se descrie primul exemplu de reacție de cicloadiție dublă a metilurilor de imidazoliu, care reacționează cu metilenciclopropene avînd substituenți nesaturați în poziția 4, cu formare de noi compuși-cușcă. S-au folosit dicianometilura și bis(etoxicarbonil) metilura de imidazoliu. Din reacțiile cu metilenciclopropene, avînd substituenți nesaturați în poziția 4, care cuprind o reacție de cicloadiție 1,3-dipolară intermoleculară și o reacție Diels-Alder intramoleculară, rezultă noi compuși-cușcă, ce au fost identificați cu ajutorul unor date spectrale.

TSUGE, O., KANEMASA, S. și TAKENAKA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 7, iul. 1983, p. 2073—2076.

E.B.

Reacția olefinelor cu un amestec de iod și tiocianat de mercur (II). Formarea predominantă a vic-iodo (izotiocianato)alcanilor. Anterior, autorii au comunicat reacția dintre Hg(SCN) cu halogenuri de alchil, în solvenți cu polaritate redusă, cu formare de tiocianați de alchil, RSCN, și, predominant, de izotiocianați de alchil, RNCS. În studiul prezentat, în locul halogenurii de alchil au folosit un amestec de halogen (mai exact, iod) și tiocianat de mercur (II), în benzen sau dietileter. În modul acesta din reacția cu o olefină au rezultat, cu randamente ridicate, *vic*-iodo(tiocianato)alcani și, mai ales, *vic*-iodo(izotiocianato) alcani. Reacția are loc similar și cu tiocianați de taliu (I) sau de argint (I), dar randamentele sînt puțin mai mici. În cazul folosirii tiocianaților de cupru (I) sau de potasiu se formează predominant β-iodotiocianați. Sînt propuse scheme pentru reacția dintre o olefină și un amestec de iod și tiocianat.

WATANABE, N., UEMURA, S. și OKANO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 8, aug. 1983, p. 2458—2462.

E.B.

N,N-carbonildi [1,2-benzizoxazol-3(2H)-one] : noi agenți reactivi de condensare. Autorii au arătat că au obținut cu ușurință amide, esteri și dipeptide, în condiții blînde, folosind un nou agent de condensare, anume N,N-carbonildi [1,2-benzoizoxazol-3(2H)-ona]. Acesta a fost preparat prin reacția dintre 1,2-benzizoxazol-3-ol cu cloroformat de triclormetil, în raport molar de 4:1, în toluen. Produsul, obținut cu bune randamente, a fost caracterizat prin analiză elementară și spectroscopie în IR. El poate folosi și la sinteza de poliamide prin policondensarea acidului izoftalic cu diamine.

UEDA, M., OIKAWA, H., KAWAHARASAKI, N. și IMAI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 8, aug. 1983, p. 2485—2489.

E.B.

Termoliza esterilor acidului carboxilic. Benzoatul de fenil încălzit la reflux în atmosferă de azot timp de 10 zile dă fenol, *o*-și *p*-hidroxibifenil, bifenil și CO. În aceleași condiții, termoliza fenilacetatului de fenil conduce la toluen, bibenzilstilben, fenol, *o*- și *p*-benzilfenol, 9-fenil-

xanten, apă şi CO. Termoliza benzoatului de benzil este însoţită de decarboxilare cu formare de toluen, difenilmetan, bibenzil, stilben şi bifenil, iar termoliza fenilacetatului de benzil dă CO_2, toluen, bibenzil şi stilben. S-a ajuns la concluzia că termoliza esterilor se produce printr-un mecanism de radicali liberi care implică scindarea homolitică fie a legăturii O—CO fie a legăturii O-alchil, urmată de descompunerea radicalilor astfel formaţi.

ALY, M. M. ş.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1532—1535.

T.S.

Utilizarea catalizatorilor de transfer de fază anorganici în reacţii de substituţie nucleofilă. 1. Prepararea acetatului de benzil. Drept catalizatori de transfer de fază de tip nou, autorii au utilizat compuşii anorganici. În reacţia iodurii de benzil cu acetaţi alcalini, catalizată de iodura de cadmiu, se formează complecşi micşti stabili, uşor solubili în solvenţi dipolari aprotici. Aceşti complecşi sînt capabili să elibereze ionul acetat, chiar dacă într-o măsură mică, dar totuşi în mod reversibil, astfel încît, sub acţiunea formării de complex, apare o creştere de 4—5 ori a randamentului de formare a acetatului de benzil.

SZAKÁCS, S., JAKY, M., GÖBÖLÖS, S. şi NAGY, F., Magy. Kém. Folyoirat, **89**, nr. 9, sept. 1983, p. 402—406.

A.W.

Aplicarea unui nou procedeu de nitrare în seria benzofuranică. Benzofuranul şi majoritatea derivaţilor săi, ai căror heterociclii nu sînt substituiţi, sînt foarte reactivi, încît nitrarea lor poate fi efectuată cu randamente satisfăcătoare în condiţii obişnuite, în mediu de acid azotic şi acid acetic sau anhidridă acetică. Într-o lucrare anterioară, autorii au arătat că nitrarea compuşilor aromatici poate fi asigurată de o cale comodă şi rentabilă prin intermediul unui complex $Cl_4Sn(NO_2)_2$, care formează acid azotic şi clorură de staniu (IV) în clorură de metilen. În prezenta lucrare se precizează în ce măsură această metodă se poate extinde la seria benzofuranică, dat fiind diversitatea şi importanţa proprietăţilor biologice ale 2-nitrobenzofuranilor. Se dovedeşte că metoda prezintă aceleaşi avantaje în seria benzofuranică ca şi în seria benzenică. Se constată că natura şi randamentul diverselor produse obţinute plecînd de la benzofurani substituiţi în poziţia 2 cu grupări acceptoare de electroni depinde mai mult sau mai puţin de proporţia de reactanţi.

EINHORN, J. ş.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 10, oct. 1983, p. 2287—2290.

E.B.

Studiu sintetic asupra antibioticului peptidic nisina 1. Sinteza ciclului A. Nisina, un antibiotic peptinic, are o structură unică, formată din 34 de aminoacizi cuprinzînd trei resturi de acizi dehidroaminici şi cinci cicluri de sulfură, denumite A, B, C, D şi E, începînd cu atomul N terminal din moleculă. Pentru realizarea sintezei antibioticului, autorii au trebuit să rezolve două probleme, adică introducerea restului de acid dehidroaminic şi formarea ciclului de sulfură. Prima problemă a fost rezolvată prin aplicarea unei noi metode a autorilor pentru sinteza dehidroalaninei, prin degradarea Hofmann a acidului 2,3-diaminopropionic. A doua problemă priveşte prepararea părţii de lantionină într-un ciclu peptidic, ceea ce a fost realizată prin desulfurizarea cu $P(Et_2N)_3$ a unei peptide disulfurice ciclice. Pe baza acestor consideraţii a fost posibilă realizarea de către autori a ciclului A din nisină. Metoda de obţinere de dehidroalanină, prin degradare Hofmann, este aplicabilă chiar pentru sinteza altor produse naturale conţinînd un rest de dehidroalanină. Pe de altă parte, aplicarea cu succes a reacţiei de desulfurizare la peptida cistenilică face posibilă prepararea peptidei lantionilice şi deschide o cale promiţătoare pentru sinteza altor cicluri din nisină.

WAKAMIYA, T., SHIMBO, K., SANO, A., FURASE, K şi SHIBA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 7, iul 1983, p. 2044—2049.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Noi tipuri de sensori pentru determinarea mărimilor de măsurat clasice în ingineria chimică. În articol sînt prezentate noi sensori pentru determinarea mărimilor de măsurat clasice în ingineria chimică, prin acestea fiind înţelese debitul, presiunea, temperatura şi nivelul, accentul fiind pus pe tehnica măsurării debitului şi nivelului, unde au fost înregistrate cele mai mari progrese. Aparatele de măsurat debitul se împart în sensori pentru flux de volume şi sensori pentru flux de mase. Pentru măsurarea fluxului de volume se folosesc mai ales debitmetre magneto-inductive, debitmetre pentru curent turbionar, debitmetre cu corp oscilant, debitmetre cu ultrasunete, iar pentru măsurarea fluxului de mase sînt utilizate debitmetre giroscopice, debitmetre de corelaţie. Pentru măsurarea nivelului se pot folosi aparate cu raze laser, cu ultrasunete, cu microunde şi capacitive. În final se discută sensorii din materiale semiconductoare şi ceramice.

SCHNEIDER, H.-J., Chem.Ing.-Tech., 55, nr. 10, oct. 1983, p. 767—774.

E.B.

Înlocuirea metodelor de control convenţionale la reglarea mărimilor fizice. În ingineria chimică de procese, mărimile fizice, cum sînt temperatura, presiunea, nivelul de umplere, curgerea de volume etc. trebuie reglate în mod optim. Sistemele moderne de acţionare oferă, prin ajustarea continuă a vitezei pompei la proces, noi soluţii, care economisesc energie şi protejează aparatele. Conlucrarea de senzori moderni, de dispozitive de control cu programe memorate şi de reglare continuă a vitezei pompelor acţionate prin electromotoare are ca rezultat înlocuirea metodelor de control convenţionale al mărimilor fizice. Fluxul de masă nu mai este reglat prin dispozitive de ajustare montate în sistemul de conducte, ci performanţa pompei este astfel reglată, încît se poate renunţa la organele de ajustare. Motivul principal pentru introducerea unor asemenea sisteme avantajoase constă în disponibilitatea unor dispozitive de comandă pentru conventare cu tehnologie de microprocesoare integrate.

BRUNNER, H., Chem. Ind., **106**, XXXV, nr. 10, oct. 1983, p. 583—587.

A.W.

Difuziunea termică laterală într-un strat fluidizat cu fascicul tubular orizontal. Pentru cercetarea experimentală a mecanismului difuziunii laterale în straturi fluidizate de particule mari cu fascicul tubular s-a folosit metoda impulsului termic. Datele obţinute au fost analizate folosind ecuaţia hiperbolică a conducţiei termice. S-a constatat o bună concordanţă între curbele experimentale şi cele calculate teoretic. Diferenţele apar cînd procesul este guvernat de ecuaţia de conducţie clasică. Difuziunea termică laterală în strat şi timpul de relaxare sînt obţinute prin metoda celor mai mici pătrate. Valorile difuziunii termice se dovedesc a fi apropiate de acelea determinate cu ajutorul ecuaţiei de conducţie termică clasică. S-au stabilit corelaţii generalizate pentru calcularea difuziunii laterale în straturi fluidizate cu fascicul tubular.

BORODULYA, V. A. ş.a., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 2, 1983, p. 193—205.

T.S.

Emulsii multiple — Utilizarea lor la permeaţia prin membrane lichide pentru separarea selectivă a metalelor din soluţii apoase. Permeaţia prin membrane lichide însemnează un transport de masă printr-o membrană lichidă obţinută prin metoda emulsiei multiple. Metoda face parte, deci, din grupa procedeelor de separare cu membrană, cu toate că ea reprezintă de fapt o extindere a extracţiei cu solvenţi, întrucît realizează etapele de extracţie şi de reextracţie într-o singură treaptă. Domeniile de utilizare sînt şi ele în mare măsură identice cu cele ale extracţiei cu solvenţi, incluzînd recuperarea metalelor în hidrometalurgie: pentru industrie prezintă interes în special tratamentul soluţiilor de concentraţie mică, avîndu-se în vedere atît recuperarea de metale, cît şi epurarea apelor reziduale; în acest din urmă domeniu se pot găsi şi unele posibilităţi noi de utilizare, cum ar fi separarea amoniacului de fenol din apele reziduale comunale. Procedeul permeaţiei prin

membrane lichide fiind foarte recent, lipseşte deocamdată o concepţie unitară privind proiectarea unei instalaţii industriale. Discutîndu-se aspectele economice ale procedeului, se scot în evidenţă consumul mai redus de solvenţi cît şi cheltuielile de investiţie şi de exploatare inferioare în cazul permeaţiei prin membrane lichide, faţă de extracţia de solvenţi.

DRAXLER, J. şi MARR, R., Chem. Ind., **106**,(XXXV), nr. 11, noiemb. 1983, p. 698—702.

A.W.

Evoluţia şi caracteristicile tehnologice ale umpluturii Impuls pentru sisteme gaz—lichid. În articol sînt redate rezultatele obţinute în experienţele de distilare şi absorbţie în coloane cu umpluturi ceramice Impuls tip 50 cu un raport de deschidere de 33%. Capacitatea de încărcare, pierderile de presiune şi eficacitatea de separare a acestor coloane sînt comparate cu cele ale coloanelor cu inele ceramice Pall cu dimensiunea de 50 mm. Se prezină o nouă metodă de calcul, cu ajutorul căreia se pot prevedea eficacitatea şi pierderea de presiune în cazul umpluturilor studiate (Impuls şi inele Pall) la proiectarea instalaţiilor.

BILLET, R., MACKOWIAK, J., LUGOWSKI, Z. şi FILIP, S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 10, oct. 1983, p. 383—391.

A.W.

Îmbogăţirea în oxigen a aerului cu zeoliţi — Site moleculare. Purificarea sau separarea gazelor cu ajutorul sitelor moleculare poate fi efectuată datorită a trei proprietăţi ale acestor adsorbanţi: suprafaţa internă mare (pînă la 1000 m^2/g) şi volumul mare al golurilor (pînă la 50% din volum) furnizează o capacitate mare adsorbtivă; porii dispuşi în mod regulat în reţeaua cristalină şi avînd diametre exact definite fac posibilă separarea selectivă a substanţelor cu diametre moleculare diferite; cîmpurile electrostatice mari favorizează adsorbţia moleculelor cu un moment dipolic respectiv quadrupolic (de ex. de H_2O respectiv de CO_2) sau a moleculelor polarizabile (ca cele de N_2 şi de olefine), faţă de cea a moleculelor nepolare sau nepolarizabile. Totuşi, pentru ca eficacitatea separării adsorbtive de oxigen să fie suficient de ridicată, este necesară utilizarea unui procedeu de adsorbţie special, a adsorbţiei cu schimburi de presiune. În cazul dat, acest procedeu implică trei etape: adsorbţie cu obţinerea concomitentă a fazei neadsorbite, adică a O_2; desorbţia fazei adsorbite, adică a N_2, CO_2 şi H_2O din aer; umplerea adsorbantului la presiunea de adsorbţie, acest proces de umplere putînd fi însoţit de o separare de gaze. Toate aceste procese au loc adiabatic, la temperatura ambiantă. În articol se dau scheme de construcţie a instalaţiei şi variante de proces, şi se discută factorii care influenţează asupra mărimii şi economicităţii instalaţiilor de îmbogăţire în oxigen.

REISS, G., Chem. Ind., **106**, XXXV, nr. 11, noiemb. 1983, p. 689—692.

A.W.

Determinarea temperaturii optime de cristalizare. Temperatura optimă de lucru în cazul proceselor de cristalizare se determină pe baza unui compromis dintre valoarea preţului de vînzare a cristalelor produse şi preţul de cost al producţiei respective. În vederea stabilirii condiţiilor optime de lucru la un preţ de cost minim, au fost deduse ecuaţiile care descriu corelaţia dintre temperatura optimă de răcire în procesul de cristalizare continuă şi timpul de retenţie a masei cristaline în cristalizator.

NYVLT, J., Chem. Prum., **33**, nr. 9, sept. 1983, p. 463—466.

G.G.

Hidrodinamica unui cristalizor de clasare cu tub central. În tehnica cristalizării se folosesc deseori aparate de clasare cu tub central şi cu circuit de suspensie, cunoscute în literatura de specialitate sub numele de cristalizoare cristal. Lipseşte, însă, o descriere a hidrodinamicii paturilor de cristale într-o soluţie cu care este alimentat tubul central al cristalizorului. Se ştie, însă, că condiţiile hidrodinamice au o influenţă primordială asupra cineticii creşterii cristalelor, din care cauză cunoaşterea lor este de importanţă esenţială la proiectarea corectă a instalaţiilor de cristalizare. Autorii au studiat hidrodinamica unor cristalizoare de clasare folosind în acest scop o aparatură experimentală cu dimensiuni relativ mari, astfel încît rezultatele obţinute pot fi trecute cu uşurinţă în practică. Experienţele au fost efectuate cu zece granulaţii diferite ale solidului. Ca mediu de fluidizare s-a ales apă de conductă, iar pentru variaţia densităţii şi viscozităţii lichidului s-au adăugat în apă diferite soluţii de glicerină şi carbonat de potasiu. Au fost urmărite pierderea maximă de presiune într-un strat udat cu jet de lichid, viteza minimă de udare cu jet de lichid, expansiunea în strat de granule, amestecarea longitudinală a lichidului în cristalizator. Pe baza acestor cercetări au fost stabilite relaţii de corelaţii, care au fost comparate cu relaţii corespunzătoare din literatura de specialitate.

MYLARAZ, J. şi KOCH, R., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 10, oct. 1983, p. 502—506.

E.B.

Separator pentru prafuri şi ceţuri extrem de fine. Pentru separarea particulelor solide sau lichide în domeniul diametrelor de sub un micron, din larga paletă a sistemelor de purificare a gazelor sînt disponibile doar trei: separatoarele electrostatice, filtrele cu fibre şi separatoarele umede de înaltă eficacitate. După consideraţii teoretice asupra separatoarelor umede, autorul trece la aplicarea principiilor teoretice în cazul proiectării instalaţiilor industriale pentru separarea de aerosoli, din a căror categorie fac parte şi turboaglomeratoarele. Se prezintă exemple de utilizare şi performanţe ale acestora, cu precizarea că, pentru particule cu mărimea minimă de 0,1 μm, consumul specific de energie la turbogeneratoare este de 2,5 kWh/1000 m^3 gaze, ceea ce înseamnează o economie de aproximativ 20% în raport cu alte separatoare de mare eficienţă.

SEIPENBUSCH, J., Chem. Ind., **106**,(XXXV), nr. 11, noiem. 1983, p. 695—698.

A.W.

Reactoare pentru sinteza metanolului. Se descriu reactoarele utilizate pe plan mondial pentru sinteza metanolului şi se dau schemele acestora. Sînt prezentate următoarele reactoare: polietajat, cu răcirea între etaje a gazului de sinteză de mare presiune, proiect R. P. Polonă; de mare presiune, cu răcire cu apă; de mare presiune cu răcire cu „dowtherm"; tubular, cu tuburi Fiedl; tubular, de medie presiune proiect R. P. Polonă; polietajat de joasă presiune, tip Lurgi; în suspensie, cu răcire interioară; în suspensie, cu răcire exterioară.

BUJARA, M. şi KLIMIEC, J., Chemik (R.P.P.), **36**, nr. 9, sept. 1983, p. 237—241.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cercetarea industrială a procesului de captare a dioxidului de sulf în soluţii de sulfat de fier. În întreprinderile care produc dioxidul de titan (folosit ca pigment) prin intermediul procedeului de atac a ilmenitului cu acid sulfuric, se aplică la scară industrială un nou procedeu de captare a gazelor ce se degajă din cuptoarele de calcinare a TiO_2 hidratat în amestec cu sulfaţi de titan. Gazele care conţin SO_2, SO_3 şi TiO_2 pulbere se purifică de SO_2 prin absorbţie în soluţii de $FeSO_4$, rezultate ca deşeu din proces. Se dau date experimentale, din care rezultă avantajele economice ale procedeului propus.

ZVIAGHINŢEV, G. L., GHELETA, I. A., KARPOVICI, E. A., Him. Prom., nr. 9, sept. 1983, p. 543—546.

G.G.

Producerea simultană a acizilor sulfuric şi azotic cu utilizarea de gaze sulfuroase concentrate. A fost elaborat un nou procedeu de fabricare simultană a acizilor sulfuric şi azotic, bazat pe absorbţia în acid sulfuric a oxizilor de azot, rezultaţi din conversia amoniacului, urmată apoi de degajarea, în zona de reacţie, a oxizilor de azot concentraţi. Aceştia se utilizează pentru producerea, prin

absorbție, în condiții uzuale, a unor soluții de 70—72% HNO_3. Se dă schema de principiu a instalației.

KIM, P. P., NICANDROV, I. S., IOȘLA, I. E. și MALIN, K. M., Him. Prom., nr. 9 sept. 1983, p. 546—598.

G.G.

Perfecționarea tehnologiei de obținere a paramolibdatului de amoniu. Tehnologia aplicată în prezent pentru prelucrarea deșeurilor cu conținut de molibden, constă în atacul materialelor cu acid azotic, urmat de tratarea soluțiilor cu amoniac, purificarea soluțiilor de molibdat de amoniu rezultate și cristalizarea paramolibdatului de amoniu. S-a elaborat o nouă tehnologie, care permite efectuarea simultană a operației de lesiere amoniacală cu operația de purificare de ionii de nichel, cupru și fier. Drept agent de purificare se folosește o soluție de 200 g/l NaOH, în care se dizolvă sulf, la 80°C, timp de 30 minute. Prin tratarea acidului molibdenic impur cu un amestec de amoniac și de soluție alcalină cu sulf, se realizează o purificare avansată a soluțiilor de molibdat de amoniu, la un randament de extracție de peste 99,8% Mo.

ANFILOGOVA, L. A., NADOLSKI, A. P. și MIHNEV, A. D., Tvet. Met., nr. 10, oct. 1983, p. 62—63.

G.G.

Particularitățile repartiției calciului, magneziului și aluminiului între fazele componente ale zgurilor de vanadiu. S-a cercetat prin metodele spectrale în raze X și prin metoda microscopiei electronice repartiția impurităților de Ca, Mg și Al în zgurile de vanadiu de convertizor. S-a stabilit că elementele arătate se comportă în mod diferit în timpul procesului de cristalizare a zgurilor. Astfel, calciul se dizolvă foarte puțin în spinelii din zguri, într-o măsură ceva mai mare în ortosilicați și, în cea mai mare parte, trece în silicații topiți, care prin răcire cristalizează sub formă de piroxeni. Magneziul trece, predominant, în cristalele de ortosilicat și, într-o mică măsură, în spineli. Circa o jumătate din aluminiul prezent în zguri trece în faza spinelică, iar cealaltă jumătate trece în silicații de tipul piroxenului.

DERIABIN, I. A., SMIRNOV, L. A., OSTANINA, L. V. și RÎBALKO, V.F. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 10, oct. 1983, p. 1698—1701.

G.G.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Particularitățile tehnologice ale procesului de granulare fără apă a îngrășămintelor pe bază de uree, superfosfat și clorură de potasiu. În tehnologia modernă a îngrășămintelor chimice, una dintre tendințele de perspectivă se bazează pe granularea fără apă a îngrășămintelor complexe. În urma cercetării sistemului $CO(NH_2)_2$—$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$—KCl, s-a constatat formarea unor eutectice binare ușor fuzibile, care constituie faza lichidă, necesară pentru procesul de granulare. S-au stabilit experimental compozițiile optime ale amestecurilor de îngrășăminte din sistemul menționat care se pot granula, fără adaos de apă, la temperaturi de 105—110°C.

ROMANENKO, N. N., PAȘCENKO, V. N., OLONȚEV I.F. și LOJKIN, A. F., J. Pricl. Him., **56**, nr. 9, sept. 1983, p. 1937—1941.

G.G.

Producerea compușilor anorganici ai fluorului din fluorul recuperat în industria îngrășămintelor chimice. Se prezintă o nouă schemă tehnologică pentru valorificarea complexă a compușilor fluorului, folosind acidul fluorhidric rezultat ca deșeu, din industria îngrășămintelor fosfatice. Fluorul se valorifică pentru fabricarea unor produse anorganice de mare tonaj, cum sînt: criolita, fluorura de aluminiu, acidul fluorhidric și fluorita sintetică. Noua tehnologie se bazează pe transformarea acidului fluosilicic în Na_2SiF_6 și K_2SiF_6 macrocristalini, care apoi se hidrolizează în soluție apoasă cu amoniac, rezultînd soluții de NH_4F—NaF și de NH_4F—KF. Din prima soluție, în urma reacției cu $NaAlO_2$, se obține Na_3AlF_6, iar din a doua soluție, prin reacție cu $CaCO_3$, rezultă CaF_2. Procedeele sînt lipsite de deșeuri și se desfășoară cu randamente mari.

AUGUSTYN, W., Chemik (R.P.P.), **36**, nr. 9, sept. 1983, p. 227—232.

G.G.

Aspecte tehnice cu privire la obținerea benzenului prin dehidrociclizarea n-hexanului pe un catalizator de oxid de crom și oxid de aluminiu. Pe bază de rezultate experimentale, autorii au studiat obținerea industrială a benzenului prin dehidrociclizarea *n*-hexanului pe un catalizator format din 20% greutate Cr_2O_3 și 4% greutate K_2O pe γ-Al_2O_3 ca suport. Pe baza unor criterii obținute din rezultate experimentale și date din literatură, s-au urmărit în mod special influența presiunilor în domeniul 0,1—1,0 MPa asupra dehidrociclizării *n*-hexanului la benzen; dehidrociclizarea *n*-hexanului la benzen într-o instalație-pilot de reactor cu pat mobil. Rezultatele obținute în instalația-pilot cu reactor tubular avînd pat mobil confirmă rezultatele obținute într-o aparatură de laborator în ceea ce privește conversia *n*-hexanului, randamentul în benzen, formarea de gaze și depunerea de cărbune pe suprafața catalizatorului. Tehnologia cu pat mobil de catalizator este preferabilă tehnologiei cu pat fix întrucît permite o conducere continuă a procesului. În plus, prin alegerea adecvată a parametrilor procesului și a vitezei de mișcare a catalizatorului prin reactor, în zona de reacție se realizează o stare de activitate stabilă a catalizatorului, ceea ce nu este posibil în cazul unui pat fix de catalizator. S-a mai constatat că o conducere a procesului în condiții de presiuni pînă la 0,5 MPa, în prezență de hidrogen, este principial posibilă, deoarece, din cauza depunerilor mai mici de cărbune pe suprafața catalizatorului, durata de lucru poate fi mărită în comparație cu modul de lucru sub presiune normală și fără adaos de hidrogen. În schimb, conversia *n*-hexanului este mai redusă și randamentul în benzen, mai mic. Nu se dau concluzii cu privire la modul de lucru sub presiune, în prezență de hidrogen.

VIEWEG, H.-G., KNAPP, K., KRÄNKE, K., SCHÖNFELD, D., ANDERS, K și NOWAK, S., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 10, oct. 1983, p. 513—517.

E.B.

Procedeele de producere a acidului peracetic. Acidul peracetic, un compus peroxidic caracterizat printr-o activitate deosebit de ridicată, se utilizează mult în industria chimică drept agent de epoxidare. Se prezintă următoarele procedee moderne de fabricare a acidului peracetic: 1) acilarea apei oxigenate; 2) oxidarea acetaldehidei cu obținerea intermediară de aldehidmonoperacetat. Se descrie cel de-al doilea procedeu, care permite realizarea unui grad de conversie al acetaldehidei de 90—95% și este caracterizat printr-o selectivitate ridicată.

LEVUȘ, S. S. și BRIUHOVEȚKI, V. A., Him. Prom., nr. 9, sept. 1983, p. 523—525.

G.G.

Reciclarea gazelor de purjare în procesul de obținere a anhidridei ftalice. Recent au fost dezvoltate și aplicate comercial procesele de obținere a anhidridei ftalice cu încărcare ridicată, care operează la raporturi *o*-xilen/aer de 60—70 g/Nm³. Prin aceasta se realizează reducerea consumurilor energetice și a valorii investiției, dar există dezavantajul că amestecul reactant este în domeniul compozițiilor explozive. În procesul cu reciclarea gazelor de purjare, reacția se efectuează la raporturi *o*-xilen/gaz purtător (amestec de aer proaspăt și gaz recirculat) de 85 g/Nm³ și la concentrații de oxigen de 10% în reactanți, care este în afara domeniului exploziv. Realizarea acestui proces a devenit posibilă prin dezvoltarea unor noi sisteme catalitice active la concentrații relativ joase de oxigen. Se obțin 114—116 g anhidridă ftalică din 100 g xilen, cu avantajele suplimentare de creștere a securității, reducerea consumurilor de utilități și a cheltuielilor de investiție. Procesul poate fi aplicat și în cazul utilizării naftalinei ca materie primă.

SATO, T., NAKANISHI, Y. și HARUNA, Y., Hydroc. Process., **62**, nr. 10, oct. 1983, p. 107—109.

T.S.

PETROL. PETROCHIMIE

Desulfurarea fracţiunilor petroliere uşoare. Înlocuirea procedeului de desulfurare cu clorură de cupru a fracţiunilor petroliere uşoare cu cel elaborat de firma Merichem se face cu cheltuieli mici şi determină reduceri însemnate ale costurilor de exploatare. Tehnologia Mericat prevede contactarea hidrocarburilor lichide, care conţin sulf mercaptanic, cu o soluţie de hidroxid de sodiu şi un catalizator de oxidare. Oxigenul pentru reacţie este asigurat de adaosul de aer dizolvat în hidrocarbură. Soluţia de hidroxid de sodiu este regenerată in situ şi recirculată în sistem. O altă caracteristică o constituie utilajul de contactare a hidrocarburii şi soluţiei de hidroxid de sodiu şi separarea ulterioară a fazelor. Acesta îmbunătăţeşte principial amestecarea şi separarea fazelor prin crearea unui film superficial de fază apoasă, constrînsă să curgă pe o suprafaţă metalică, evitîndu-se astfel problema separării gravitaţionale a picăturilor individuale. Specificaţiile procedeului prevăd pentru un conţinut sub 100 p.p.m. sulf în hidrocarburile alimentate, reducerea la maxim 10 p.p.m. a sulfului şi antrenarea a maxim 5 p.p.m. sodiu.

MÜLLER, T. şi ROSENSTOCK, G., Hydroc. Process., **62**, nr. 10, oct. 1983, p. 95—96.

T.S.

COROZIUNE

N-tenside multifuncţionale. 8 : Influenţa variaţiilor structurale asupra acţiunii inhibitoare a aminoalcoolilor în sistemul oţel—acid clor hidric. Compuşii examinaţi prezintă o acţiune protectoare foarte bună. Efectul inhibitor al aminelor este influenţat în mod diferenţiat prin introducerea grupelor OH. În catena alchilică scurtă, influenţa lor este mai mică decît în cazul substituţiei într-un rest hidrofob lung. În primul caz se poate constata o creştere mică a valorilor de protecţie, pe cînd în al doilea caz se observă o micşorare evidentă. Deosebiri semnificative în ceea ce priveşte acţiunea protectoare nu apar între 2-N-alchilaminoetanoli, 3-N-alchilaminopropanoli şi 4-N-alchilaminobutanoli. Metilarea funcţiei NH secundare duce la o uşoară creştere a acţiunii protectoare.

BEGER, J., JACOBI, R., NEUMANN, R., LEPPEK, I. şi GLÄSER, H., Korrosion, **14**, nr. 5, 1983, p. 238—246.

A.W.

POLUARE

Rezolvarea industrială a micşorării emisiunilor de NO_x într-o instalaţie de denitrare a acizilor reziduali. O problemă importantă referitoare la protecţia mediului înconjurător o reprezintă posibilitatea de micşorare a concentraţiilor de oxizi de azot, respectiv a emisiunilor acestora, la întreprinderile care fabrică sau prelucrează acid azotic. Articolul prezentat se referă la absorbţia oxizilor de azot într-o instalaţie care prelucrează acizii reziduali proveniţi de la procese de nitrare. Acizii reziduali conţin în esenţă acid sulfuric cu adaosuri de acid azotic, acid azotos şi compuşi aromatici (nitrocombinaţii). Aceste adaosuri sînt separate, iar acidul sulfuric de 70% cum şi acidul azotic de circa 50% sînt refolosiţi. În literatura de specialitate există o serie de procedee care se referă la îndepărtarea oxizilor de azot din gazele reziduale provenite de la denitrare, care necesită, însă, o aparatură mare. Autorii propun o soluţionare a problemei prin care etapele de absorbţie a gazelor reziduale sînt reduse de la şase la patru, deci un necesar mai redus de aparatură. Ca mediu de absorbţie se foloseşte acid sulfuric de 96%. Cînd acidul sulfuric este saturat cu acid nitrosilsulfuric, el se pompează la denitrare, unde este prelucrat. Procedeul prezintă avantaje prin faptul că: emisiunile de oxizi de azot în atmosferă sînt reduse; nu sînt necesare aparate sau părţi de aparatură suplimentare; o mare parte din oxizii de azot emişi altfel în atmosferă sînt recuperaţi pentru fabricarea de acid azotic; acidul nitrosilsulfuric rezultat prin absorbţia oxizilor de azot de către acidul sulfuric micşorează spumarea la denitrare; acidul sulfuric denitrat reprezintă un cîştig.

GAEDKE, D., GRUNDKE, E., RENNING, J., HABICHT, V. şi WEDDIGE, H., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 10, oct. 1983, p. 520—522.

E.B.

Valorificarea oxizilor de azot din gaze reziduale. Pe linia captării şi valorificării oxizilor de azot din gaze reziduale cu un conţinut mic de oxizi de azot (0,03—0,05% vol.), a fost elaborată o nouă tehnologie, bazată pe absorbţia reversibilă a oxizilor de azot în compuşi organici. Studiul sistemului tributilfosfat (TBF)—HNO_x—NO_x (soluţie)—H_2O—NO_x (gaz) a arătat că este posibilă realizarea absorbţiei oxizilor de azot în TBF, urmată de desorbţie şi de formarea de HNO_3. Conţinutul de oxizi de azot în gazele evacuate este de 0,01—0,005% vol.

PANOV, V. P., TEREŞCENKO, L. I., SEROV, A. V. şi VÎSOŢKI, V. A., J. Pricl. Him., **56**, nr. 9, sept. 1983, p. 1983—1987.

G.G.

Concentraţia SO_2 în aer. La purificarea gazelor, care conţin hidrogen sulfurat, în instalaţiile de desulfurare a gazelor naturale, mici cantităţi de dioxid de sulf sînt eliminate în atmosferă cu toată purificarea extensivă a gazelor de purjare. În scopul de a determina domeniul concentraţiilor care rezultă în acest mod în vecinătatea instalaţiei de desulfurare a gazelor naturale, s-au măsurat timp de cîţiva ani valorile concentraţiilor în aer. Simultan a fost studiat efectul SO_2 asupra lichenilor şi coniferelor. Sînt descrise şi discutate metodele de cercetare şi rezultatele obţinute. Acestea arată că nivelul concentraţiilor de SO_2 în aer este practic stabil.

GOLOMBEK, E. ş.a., Erdoel Ergas, **99**, nr. 9, sept. 1983, p. 287—291.

T.S.

DIVERSE

Depuneri de săruri pe acoperiri anticorosive de pe părţile inferioare ale podurilor. 6. Originea depunerilor de săruri. Raport asupra unei lucrări de cercetare. Este cercetată influenţa produselor de emisiune şi mecanismele depunerilor lor, precum şi a condiţiilor atmosferice, asupra depunerilor de săruri pe acoperirile de pe părţile inferioare ale podurilor. Pe bază de date de literatură a fost cercetată originea posibilă a componentelor principale ale compuşilor şi anionilor cît şi a unor componente secundare. Au fost efectuate şi cercetări orientative cu privire la formarea sulfatului de aluminiu şi amoniu din materiale argiloase în prezenţă de SO_2/NH_3 şi apă de condensare. Ţinînd seamă că compuşii, ionii şi elementele identificaţi în depunerile de săruri şi prafuri pe acoperirile de pe părţile inferioare ale podurilor există în aer, se consideră că aerul este sursa depunerilor. Toate problemele cu privire la compoziţia produselor de imisiune şi la comportarea la depunere a unor compuşi chimici nu au fost, însă, lămurite pînă în prezent.

GROSS, H., Farbe Lack., **86**, nr. 11, noiem. 1983, p. 855—860.

E.B.

Formarea SO_3 în gazele de ardere. Prezenţa impurităţilor anorganice în combustibilii utilizaţi în centralele electrice şi termice generează fenomene de coroziune şi depuneri cu efecte asupra eficienţei schimbului termic, precum şi apariţia supraîncălzirilor locale. Aceste fenomene sînt accentuate la valori ridicate ale conţinutului de sulf în combustibili (1—5%). Este descris mecanismul de formare a SO_3 în flacără. Se examinează apoi influenţa unor catalizatori potenţiali prezenţi pe pereţii boilerului (Fe_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, etc.) asupra transformării SO_2 în SO_3. Este discutat de asemenea rolul difuziunii. Condiţiile de curgere şi temperatura peretelui care acţionează sinergetic sînt admise a fi cauza concentraţiilor foarte ridicate de SO_3 în apropierea catalizatorilor. Aceste concentraţii pot justifica lichefierea unui sulfat complex, care a fost identificat de unii autori drept cauza fenomenelor de coroziune. Se analizează

stabilitatea termică a unor compuşi cu sulf şi a depunerilor din boilere şi se propun unele căi posibile pentru reacţiile de descompunere.

IMPARATO, S. I. şi CIAJOLO, A., Riv. dei Comb., 37, nr. 6, iunie 1983, p. 161—169.

T.S.

Aplicarea compuşilor de coordinare ai siliciului şi cuprului la fibre şi mase plastice armate cu fibre. Sînt cunoscute caracteristicile importante ale materialelor plastice armate cu fibre care îmbunătăţesc rezistenţa specifică, rigiditatea, rezistenţa la coroziune şi îmbătrînire. Utilizarea compuşilor coordinaţi ai cuprului şi siliciului este menţionată mai ales datorită efectului lor marcat de creştere a rezistenţei mecanice a fibrelor de carbon şi a forţelor interfaciale dintre fibrele de sticlă şi matrice. Compuşii coordinaţi ai cuprului monovalent (dicloro- şi diacetato-) şi ai siliciului (mai ales aminosiloxanii) favorizează reacţiile de ciclizare, ducînd la ameliorarea proprietăţilor mecanice ale fibrelor de carbon, care se reflectă în proprietăţile materialelor. Compuşii de cuplare cu siliciu, care au grupe funcţionale coordinate la siliciu, dau la tratarea fibrelor de sticlă o energie specifică relativ ridicată, ceea ce sporeşte aderenţa la matricea răşinii.

BAHL, O. P., DHAMI, T. L. ş.a., J. Ind. Chem. Soc., 59, nr. 11—12, noiem. dec. 1982, p. 1306—1309.

T.S.

Lecitina în cosmetica părului. Fosfatidele sînt o componentă importantă a factorului natural de umiditate a părului, factor compus dintr-o fracţiune lipidică, o lipoproteină şi fosfolipide. Higroscopicitatea fosfolipidelor pare să fie de o importanţă hotărîtoare. Fosfolipidele aplicate pe piele sînt resorbite, cel puţin parţial, de corpul uman. Ele influenţează asupra supleţei şi elasticităţii părului. Datorită proprietăţilor lor complexante. dau cu sterine, proteine şi hidraţii de carbon produse noi cu proprietăţi fizico-chimice modificate. Ele înmoaie părul, îi conferă luciu, împiedică o extracţie prea puternică a lipidelor, dînd astfel părului mai multă stabilitate şi micşorează încărcarea sa electrostatică. Membrana celulară constă dintr-o lipoproteină, a cărei fracţiune lipidică se compune în cea mai mare parte din fosfolipide. Fosfolipidele măresc intensitatea respiraţiei pielei. Ele formează pe piele straturi subţiri mono- sau oligomoleculare, care se hidratează, au proprietăţi de regresare şi protejează părul de o degresare prea avansată de către detergenţi. Conţinutul ridicat de acizi graşi esenţiali recomandă fosfolipidele vegetale ca adaos de cîte ori se folosesc acizi graşi nesaturaţi. Acţiunea de îngrijire a pielei, chiar în domenii slab alcaline, este deosebit de interesantă la vopselele de păr, la agenţii de decolorare şi spălare a părului, cînd persoanele care lucrează cu asemenea preparate, mai ales în mod profesionist, prezintă sensibilitate la alergii şi iritaţii ale pielei. În agenţii pentru spălarea părului şi în special la tratamentele de păr, fosfolipidele, împreună cu proteinele întăresc părul, ameliorează pielea seboreică şi o protejează de o leşiere prea avansată. Proprietăţile lecitinei o recomandă şi pentru alte produse din această grupă, cum sînt întăritoarele de păr, sprayurile de păr şi cremele de coafat.

ORSINGER, K., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, nr. 17, 20 oct. 1983, p. 495—499.

A.W.

Simularea cineticii combustiei metanol-aer. Simularea clasică a cineticii de combustie se bazează pe un sistem de ecuaţii diferenţiale, care ţin cont de diversele reacţii chimice ale procesului. Limitarea sa este determinată de erorile de aproximare specifice acestui tip de soluţii şi de inadaptabilitatea sa de la un sistem la altul. Simularea de tip Monte-Carlo, care foloseşte celula de memorie a unui calculator ca o singură moleculă, reduce modelul cinetic dat la limitele de stocare ale memoriei calculatorului. Lucrarea are la bază o metodă intermediară, care îmbină avantajele celor două metode. Sînt ilustrate rezultatele obţinute cu metoda stocastică-probabilistică la cinetica combustiei unui amestec $CH_3OH-O_2-N_2$ în condiţii de operare apropiate de cele din zona primară a unei turbine cu gaz.

RIENZI, S. A. şi ANGELIN, L., Riv. dei Comb, 37, nr. 4—5, apr.-mai 1983, p. 119—125.

T.S.

Posibilitatea utilizării zeoliţilor în producerea de energie şi în stocarea energiei. Procesele care permit valorificarea energiei radiante a soarelui sînt utile atît pentru protecţia mediului înconjurător, cît şi pentru o utilizare mai economică a cărbunelui şi a hidrocarburilor. Se poate separa metan pur pe adsorbenţi zeolitici dintr-un amestec gazos format prin fermentaţia anaerobă a deşeurilor organice, în care s-a acumulat energia soarelui. Utilizînd zeoliţi corespunzători, există posibilitatea realizării unui reactor de energie solară termic şi/sau fotochimic, în care, prin disocierea apei, se poate obţine hidrogen. Adsorbiţi pe zeoliţi, se pot stoca atît metanul, cît şi hidrogenul, ceea ce favorizează utilizarea lor. În articol se prezintă o trecere în revistă a sistemelor de încălzire, cît şi a instalaţiilor de încălzire, răcire şi de condiţionare a aerului. Instalaţiile conţin zeoliţi şi apă şi valorifică direct energia solară.

VALYON, J., PAPP, J. şi KALLO, D., Magy. Kém. Lapja, 38, nr. 8, aug. 1983, p. 344—349.

A.W.

Procedee analitice pentru confirmarea rezultatelor la evaluarea valorii de utilizare a agenţilor de spălat, respectiv a maşinilor de spălat. Sînt prezentate următoarele procedee statistice: evaluarea valorilor determinate (după Newman-Keuls) din planuri de experienţe; evaluarea vizuală a curăţeniei şi formarea succesiunii de ranguri, precum şi verificarea semnificaţiei după Kramer; evaluarea vizuală a curăţeniei după metoda numărării şi verificarea semnificaţiei prin testul Hi-pătrat-Vierfelder. Fiecare din metodele de evaluare prezentate duce la rezultate statistic confirmate. Totuşi, valoarea prevăzută pentru agentul de spălare sau maşinile de spălat cercetate sînt foarte diferite. Atît natura rezultatelor — valoarea determinată, succesiune de ranguri, frecvenţa — cît şi aspectele supuse cercetării contribuie la valoarea prevăzută, iar la interpretarea rezultatelor găsite vor trebui luate în consideraţie calitatea lor, cît şi capacitatea lor de a servi la prezicerea valorii de utilizare.

ARENDS, D., POCHANDKE, W. SCHNEIDER, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, nr. 15, 22 sept. 1983 p. 425—433.

A.W.

Tehnologie de formare a electrozilor pozitivi din bateriile staţionare cu plumb. A fost elaborată o nouă tehnologie de formare a electrozilor pozitivi pentru bateriile cu plumb staţionare, cu suprafeţe specifice ridicate. Aceasta permite reducerea de două pînă la zece ori a duratei de formare şi a timpului de punere în funcţiune faţă de tehnologia LUCAS. Testele de durabilitate efectuate pe 2450 cicluri încărcare—descărcare indică o descreştere mai redusă a capacităţii de stocare a bateriilor pregătite după noua tehnologie. Prezenţa cristalelor de clorură de plumb pe electrodul negativ, evidenţiată cu ajutorul unui microanalizor de difracţie a razelor X, dovedeşte reducerea percloratului în etapa de formare. A fost stabilită o relaţie empirică care permite estimarea gradului de epuizare pentru un electrod oarecare.

OVARI, F. ş.a., Hung. J. Ind. Chem., 11, nr. 2, 1983, p. 119—124.

T.S.

Studiul porozităţii electrozilor cu autocoacere. Se prezintă rezultatele cercetărilor cu privire la influenţa compoziţiei liantului asupra porozităţii electrozilor cu autocoacere. S-a stabilit că variaţia compoziţiei liantului şi creşterea punctului de înmuiere a acestuia de la 34°C la 65°C duc la o scădere sensibilă a porozităţii electrozilor cărbunoşi cu autocoacere. Pentru creşterea caracteristicilor mecanice şi prelungirea duratei de exploatare a electrozilor folosiţi în cuptoarele de producere a fosforului termic se recomandă utilizarea drept liant a smoalei de cărbune, cu un punct de înmuiere de 65°C.

NIKOLAEV, V. N. şi KOKURIN, A. D., J. Pricl. Him., 56, nr. 8, aug. 1983, p. 1748—1751.

G.G

recenzii

* * * Gmelin Hadbook of Inorganic Chemistry. Te. Tellurium. Supplement Volume A 1. Recovery. Uses. Preparation. Nuclides. Atom. Molecule. Supplement Volume A 2. Physical Properties. Electrochemical Behaviour. Chemical Reactions. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Te. Telur. Supliment A 1. Obţinere. Întrebuinţări. Preparare. Nuclide. Atomul. Molecula. Supliment A 2. Proprietăţi fizice. Comportare electrochimică. Reacţii chimice.** Springer Verlag, Berlin, 1982–1983.

Primul volum despre telur a apărut în cadrul tratatului Gmelin în anul 1940; acesta este considerat volumul de bază. De atunci, însă, cunoştinţele despre acest element s-au îmbogăţit considerabil, astfel că pentru completarea tratatului au fost necesare încă cinci volume despre acest element: volumele B1 – B3, care tratează combinaţiile telurului, publicate între 1976–1978, şi cele două volume recenzate aici, tratînd telurul elementar. Primul capitol se referă la metodele de obţinere tehnică a telurului şi începe cu o listă de monografii consacrată acestui element. Obţinerea telurului, un element prezent în cantităţi mici în roci, alături de seleniu, prezintă dificultăţi legate de separarea şi purificarea acestuia. Consumul mondial de telur a scăzut între 1973 şi 1975, de la 250 mii kg la 190 mii kg. De regulă, telurul se recuperează din deşeurile de la fabricaţia cuprului, rezultînd circa 0,1 kg telur la tona de cupru. Alte deşeuri industriale, de la fabricarea acidului sulfuric, prelucrarea piritelor sau a minereurilor de zinc şi plumb, conţin telur şi pot constitui o sursă industrială.

Prima etapă implică un proces de îmbogăţire, bazată pe flotaţie sau alte procedee; în acest proces telurul este însoţit de seleniu şi urmează să fie separate ulterior. Se descriu procedee de dezagregare, specifice diferitelor tipuri de minereuri şi concentrate, care conţin cupru, zinc, nichel, plumb, bismut, drept componente principale. Procedeele de recuperare implică derivaţi ai telurului tetravalent sau hexavalent, obţinute prin procese de oxidare, urmate de reducere la telur elementar sau descompunere termică. Sînt prezentate, în detaliu, diverse procedee metalurgice folosite (topire directă, cupelare, prăjire oxidativă, prăjire alcalină, sulfatizare, descompunere umedă acidă sau alcalină, procese de clorurare, separare prin distilare şi sublimare), procedee de precipitare a telurului elementar din diverse soluţii şi prelucrarea acestora. Sînt prezentate schemele tehnologice ale mai multor procese (în total 25) în funcţie de natura materiei prime şi a căilor folosite. Sînt apoi discutate procese de afinare a telurului brut (procese umede, schimb ionic, extracţie cu solvenţi, rafinare electrochimică, procese termice, clorurare, distilare şi sulbimare, topire zonară etc.). Sînt descrise metodele de control analitic al purităţii telurului, cerute de faptul că în unele aplicaţii este necesar un telur foarte pur.

Capitolul 2 este consacrat aplicaţiilor telurului. Domeniile de întrebuinţare cuprind metalurgia, industria chimică, ceramică şi a cauciucului, insecticide, fotografie. Telurul are efecte remarcabile, în cantităţi foarte mici, asupra unor aliaje şi metale, modificînd proprietăţile acestora. Sînt descrise aplicaţii în domeniul bateriilor electrice, semiconductorilor, electrofotografiei, catalizatorilor, vulcanizării cauciucului. Totuşi, încă nu există un domeniu mare consumator de telur.

Capitolul 3 prezintă metodele de preparare şi purificare a telurului în laborator şi discută diferite reacţii în care se formează telur elementar. Astfel, se obţine telur în reacţii de descompunere termică a unor compuşi ai telurului, în procese de reducere a teluriţilor cu sulf sau dioxid de sulf sau în procese de reducere electrochimică. Purificarea de laborator se face mai ales prin sublimare şi distilare, topire zonară, electrorafinare şi, uneori, prin procedee chimice. Separarea de seleniu necesită procedee specifice, discutate pe larg în volum. Sînt descrise metodele de obţinere a unor forme speciale de telur, ca monocristale, filme, electrozi, sîrmă, pulberi, aerosoli şi hidrosoli.

Capitolul 4 este foarte scurt şi prezintă masa atomică şi abundenţa izotopică a elementului. În capitolul 5, sînt redate proprietăţile diferiţilor nuclizi ai telurului, schemele de dezintegrare radioactivă a unor izotopi.

În capitolul 6, sînt expuse date referitoare la proprietăţile atomului şi ale ionilor de telur, precum şi la spectrele acestora. Capitolul este interesant şi util, mai ales pentru fizicieni. Astfel, sînt tratate spectrele Mössbauer, RES, emisie şi absorbţie optică, spectrele de raze X (emisie şi absorbţie), spectre fotoelectronice etc.

Capitolul 7, despre molecule şi ioni moleculari ai telurului, prezintă mai mult interes pentru chimişti şi conţine date referitoare la molecula Te_2 (formare, proprietăţi fizice, spectre), ionii Te_2^+ şi Te_2^-, precum şi moleculele Te_n ($n = 3-7$), mult mai puţin cercetate decît cele similare ale sulfului şi de altfel mult mai instabile decît acestea.

Volumul A 2 continuă numeroatarea capitolelor din primul volum supliment. Astfel, în capitolul 8, sînt discutate proprietăţile cristalografice: polimorfism, cristalizare, structura cristalină (telur polimer, faze de temperaturi înalte, telur ciclic Te_8), natura legăturii în telurul elementar, dinamica reţelei cristaline, imperfecţiuni în reţea, deformare, telur amorf, modele structurale pentru telurul topit.

Capitolul 9 prezintă proprietăţile mecanice ale telurului elementar: ecuaţie de stare, densitate, volum specific, elasticitate, viscozitate, duritate, punct de topire, vaporizare, constante critice, funcţii termodinamice, proprietăţi termice diverse.

În capitolul 10, sînt analizate proprietăţile electrice şi magnetice ale diferitelor forme de telur şi ale unor aliaje, iar capitolul 11 discută proprietăţile optice. Toate acestea sînt importante pentru aplicaţiile practice ale acestui element.

Capitolul 12 este bogat în conţinut şi tratează comportarea electrochimică a telurului, studiată surprinzător de amănunţit. Sînt prezentate potenţialele standard pentru diferite cupluri ca Te/Te(II), Te/Te(IV), Te(IV)/Te(VI), valorile potenţialelor în diverse sisteme (soluţii apoase, topituri, electroliţi solizi), fenomene electrocinetice, celule electrolitice cu telur, catozi de telur, anozi de telur, polarografia şi voltametria, electrodepunerea telurului.

În capitolul 13, sînt expuse reacţiile telurului cu nemetale, metale, diverşi compuşi şi soluţii alcaline, oxidanţi şi reducători. Reacţiile chimice ale acestui element sînt relativ puţin numeroase. Printre cele mai interesante, sînt reacţiile de formare a unor policationi, de tipul Te_6^{2+}, Te_4^{2+} şi Te_n^{n+}, cu structură ciclică. Proprietăţile acestor cationi, preparaţi şi studiaţi recent, constituie obiectul ultimului capitol al volumului.

Cele două volume recenzate, care împreună totalizează 664 pagini de text, constituie o sursă unică de documentare depre metodele de obţinere şi proprietăţile telurului elementar, neegalată de nici o monografie publicată pînă în prezent. Volumul a fost pregătit de un grup de specialişti ai insitutului Gmelin, care au prelucrat un mare volum de literatură, sintetizînd informaţii dispersate în numeroase publicaţii, adesea greu accesibile. Este citată literatura publicată pînă la finele anului 1981, astfel că suplimentul aduce într-adevăr „la zi" cunoştinţele noastre despre acest element. Lucrările chimiştilor români sînt citate în cele două fascicule. Dacă ne gîndim că telurul a fost descoprit între-un minereu originar din Transilvania, şi că unele minerale ale acestuia se găsesc doar la noi în ţară (de exemplu silvanit şi săcărîmbit) elementul ar merita să fie mai mult cercetat la noi.

I. HAIDUC

r

Indicatori tehnico-economici '80

74 e. Procedeul Catacarb

Acest procedeu permite eliminarea bioxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat şi a sulfurii de carbonil, din gazele naturale, din gazele naturale substituite, din gazele provenite, din gazeificarea cărbunilor, precum şi din gazele de sinteză, destinate fabricării amoniacului, a metanolului şi a hidrogenului.

Gazele purificate cu ajutorul acestui procedeu conţin sub 4 p.p.m. hidrogen sulfurat şi între 50 p.p.m. şi 20% bioxid de carbon. În absenţa hidrogenului sulfurat, în gazele brute, bioxidul de carbon separat prin acest procedeu, poate fi folosit în industria alimentară.

Din gazele acide separate, hidrogenul sulfurat poate fi utilizat la obţinerea sulfului elementar. Procedeul de purificare menţionat constă din spălarea gazelor brute, cu o soluţie de săruri de potasiu, conţinînd un inhibitor de coroziune, precum şi un catalizator foarte activ, stabil şi netoxic.

Pentru obţinerea unor gaze de foarte înaltă puritate, purificarea acestora se face în două trepte. Agentul de absorbţie, rezultat din scruber, îmbogăţit cu bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat, este regenerat, prin stripare cu vapori de apă şi, apoi, reciclat la scruber.

Condiţiile de lucru (temperaturi, presiuni, compoziţia agentului de absorbţie etc.) sînt determinate de următorii factori: compoziţia gazelor supuse purificării, temperatura şi presiunea acestora, precum şi limitele de impurităţi impuse gazelor purificate.

Presiunea de absorbţie variază, în mod uzual, în funcţie de condiţiile menţionate, între 3,5 şi 105 at, iar conţinutul în gaze acide, a gazelor supuse purificării, poate varia, între 3—50%.

Temperatura de lucru poate varia, între cea a mediului ambiant şi 220°C, iar presiunea de absorbţie, între cea atmosferică şi 2 at.

În vederea reducerii costurilor de purificare şi, în principal, a consumurilor energetice, s-a elaborat o variantă îmbunătăţită a acestui procedeu, ce a fost denumită „noul procedeu Catacarb" care permite, în funcţie de compoziţia gazelor, o reducere a consumurilor energetice, cu 25—60%, faţă de procedeu Catacarb convenţional.

Procedeul descris este aplicat industrial în peste 100 de instalaţii.

f. Procedeul Union Carbide cu site moleculare

Acest procedeu permite deshidratarea şi eliminarea bioxidului de carbon şi a hidrogenului sulfurat, din gazele naturale, din gazele naturale substituite şi din gazele naturale, destinate lichefierii. Procedeul este indicat, îndeosebi, gazelor umede, destinate transportului pe conducte, pe distanţe mari, sau a celor ce se supun lichefierii, pentru preîntîmpinarea înfundării conductelor cu cristale de gheaţă.

Instalaţia de purificare este echipată cu două sau mai multe coloane de absorbţie, cu pat fix, din care, în permanenţă, una din coloane funcţionează pe adsorbţie, iar cealaltă, pe desorbţie.

După trecerea gazelor brute prin coloanele de adsorbţie şi saturarea acestora cu impurităţi, acestea sînt supuse regenerării, prin încălzire, la 200—300°C, condiţii, în care, impurităţile sînt desorbite. În cazul în care se urmăreşte numai deshidratarea gazelor brute, acestea sînt răcite, în prealabil, pentru separarea apei, în stare lichidă, înainte de a fi introduse în coloana de adsorbţie, pentru reţinerea urmelor de vapori de apă necondensaţi. În funcţie de impurităţile ce trebuie eliminate, drept adsorbanţi, se folosesc diferite site moleculare. Astfel, în cazul deshidratării gazelor, se foloseşte, ca adsorbant, tipul de sită moleculară 4 A, iar în cazul în care se urmăreşte eliminarea bioxidului de carbon, tipul 4 A — LNG. Pentru eliminarea compuşilor sulfului, se folosesc alte tipuri de site moleculare. Durata de utilizare a unei încărcături de site moleculare variază între 3 şi 10 ani, pentru desulfurare şi eliminarea bioxidului de carbon, şi între 2 şi 6 ani, pentru deshidratare.

În general, procedeul descris se aplică la deshidratarea gazelor, pentru asigurarea unui punct de rouă de — 22°C.

Procedeul descris este aplicat, în numeroase instalaţii de recuperare a hidocarburilor prin mijloace criogenice, avînd capacitatea totală de prelucrare de 3 mrd. m³/zi, folosindu-se, în acest scop, în funcţie de necesităţi, nu mai puţin de 40 de tipuri de site moleculare. Numai pentru purificarea gazelor naturale, destinate lichefierii, funcţionează, în lume, pe baza acestui procedeu, peste 60 de instalaţii.

g. Procedeul Rectisol-Lurgi

În acest procedeu, ce foloseşte drept solvent pentru purificare metanolul, se aplică în următoarele cazuri:

— eliminarea bioxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat, a amoniacului, a acidului cianhidric şi a hidrocarburilor superioare, din gazele brute, provenite din gazeificarea cărbunilor şi destinate fabricării gazului de sinteză, sau a gazelor naturale substituite;

— eliminarea hidrogenului sulfurat, a sulfurii de carbonil, şi a bioxidului de carbon, din gazele provenite de la reformare şi, în special, din cele rezultate prin oxidarea parţială, a hidrocarburilor, pentru obţinerea gazului de sinteză;

— purificarea gazelor destinate lichefierii sau fracţionării, pentru eliminarea unui conţinut moderat de compuşi acizi.

În cazul purificării gazelor provenite din procesele de reformare şi destinate fabricării gazului de sinteză, gazele brute, saturate cu vapori de apă, sînt răcite, indirect, cu gaze purificate, reci, şi, în continuare, cu amoniac. Pentru a preveni formarea cristalelor de gheaţă, în gazele brute, supuse răcirii, se injectează, în acestea, metanol. Apoi, aceste gaze sînt trecute printr-o primă coloană de adsorbţie, în care compuşii cu sulf sînt eliminaţi, complet, prin dizolvarea acestora, în metanol. După ce are loc conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon, gazele sînt trecute printr-un al doilea absorber, în care bioxidul de carbon este separat, prin dizolvare în metanol. Solventul saturat în hidrogen sulfurat, ce se evacuează din primul adsorber, este regenerat prin încălzire, cu recuperarea hidrogenului sulfurat. Metanolul răcit, lipsit de hidrogen sulfurat, este folosit, în al doilea adsorber, pentru reţinerea bioxidului de carbon.

Metanolul, saturat cu bioxid de carbon, este regenerat, prin stripare cu azot brut, rezultat, ca subprodus, de la o instalaţie, pentru obţinerea oxigenului, prin lichefierea aerului.

După regenerare, metanolul este recirculat la prima coloană de absorbţie. Apa din metanol este separată, prin distilare.

În cazul unei instalaţii cu o capacitate de prelucrare zilnică, de 3,5 mil. Nm³/zi, gaze brute, introduse la presiunea de 45 at, consumurile specifice de utilităţi şi solvenţi sînt următoarele:

Abur, t/h	5,2
Apă de răcire, m³/h	2060
Metanol, kg/h	80

iar compoziţia gazelor, înainte şi după purificare, este următoarea:

	Înainte de purificare	După purificare
Desulfurare:		
Bioxid de carbon, % vol.	5,3	5,3
Hidrogen sulfurat + sulfură de carbonil, % vol.	0,7	< 0,1 p.p.m
Oxid de carbon, % vol.	48,4	48,7
Azot + argon, % vol.	1,0	1,0
Eliminarea bioxidului de carbon:		
Bioxid de carbon, % vol.	36,1	0,1
Hidrogen, % vol.	62,8	98,2
Oxid de carbon, % vol.	0,5	0,8
Azot + argon, % vol	0,6	0,9

Hidrogenul sulfurat, rezultat ca subprodus, din operația de desulfurare, conține 57,3% vol. bioxid de carbon, 40,1% vol hidrogen sulfurat și sulfură de carbonil și 1,6% vol. azot și argon.

Procedeul descris este aplicat, pe scară industrială, în 36 de instalații, în funcțiune, în curs de construcție aflîndu-se alte 12 instalații.

h. Procedeul Selectamine DD — Dow Chemical

Acest procedeu, ce constituie obiectul brevetului S.U.A. nr. 4 289 738, permite eliminarea selectivă a hidrogenului sulfurat din gazele naturale, din cele provenite prin gazeificarea cărbunilor, din cele reziduale provenite din instalațiile de preparare a sulfului, precum și din gazele acide. În cazul folosirii acestui procedeu la purificarea gazelor rezultate din procesele de ardere, după purificare, se obține un gaz conținînd bioxid de carbon pur, în amestec cu aerul. În gazele ce sînt purificate prin acest procedeu conținutul în hidrogen sulfurat rezidual, după purificare, poate varia între 1 și 250 p.p.m. în funcție de necesități, concentrația hidrogen sulfurat a gazelor reziduale putînd fi optimizată pentru ca acestea să fie introduse direct într-o instalație Claus, de recuperare a sulfului.

Instalația necesară aplicării procedeului Selectamine DD este echipată cu patru coloane, și anume, două de absorbție și două de desorbție, respectiv, de regenerare a solventului. Prima coloană de absorbție poate funcționa fie la presiune ridicată, fie la presiune joasă, în timp ce cea de-a doua coloană, în care are loc absorbția secundară, funcționează la presiune joasă. Desorbția hidrogenului sulfurat decurge, practic, într-o singură coloană, cea de-a doua coloană de desorbție fiind utilizată numai în cazul în care acesta este trimis la o instalație Claus de recuperare a sulfului.

În cazul purificării unor gaze naturale conținînd hidrogen sulfurat și bioxid de carbon, în proporții foarte diferite, în care hidrogenul sulfurat este destinat recuperării sulfului, instalația funcționează în modul următor:

— gazele naturale brute sînt introduse la presiuni mari în absorberul primar, în care solventul folosit absoarbe întreaga cantitate de hidrogen sulfurat existent, precum și o parte din bioxidul de carbon existent. Solventul saturat rezultat din absorberul primar este introdus în prima coloană de desorbție, unde gazele acide sînt separate. Acestea sînt trecute prin cel de-al doilea absorber, în care are loc absorbția integrală a hidrogenului sulfurat și a unei părți din bioxidul de carbon existent în gaze, gazele neabsorbite fiind alcătuite din bioxid de carbon. Solventul saturat cu hidrogen sulfurat de la absorbția secundară este regenerat în a doua coloană de desorbție și reciclat, iar gazele rezultate, avînd un conținut de hidrogen sulfurat de circa 50%, sînt trimise la instalația Claus.

Procedeul descris permite reținerea în gazele purificate a hidrogenului sulfurat, la o concentrație maximă de 4 p.p.m.

Acest procedeu este în curs de industrializare în mai multe instalații în curs de construcție.

i. Procedeul Selexol

Acest procedeu permite purificarea gazelor prin eliminarea hidrogenului sulfurat, a bioxidului de carbon, a mercaptanilor și a altor compuși cu sulf, prin absorbție, folosind ca solvent dimetileterul polietilenglicolului, care dispune de o mare capacitate de absorbție pentru compușii sulfului. El poate fi utilizat și la deshidratarea gazelor ce trebuie transportate prin conducte pe distanțe mari.

Pot fi supuse purificării prin acest procedeu gazele naturale ce conțin compuși ai sulfului, gazele brute provenite de la gazeificarea cărbunilor, fracțiuni petroliere ușoare, gazele de sinteză obținute prin reformarea cu vapori sau prin oxidare parțială, gazele de rafinărie etc.

După purificare, gazele au un conținut total de sulf ce nu depășește 1 p.p.m. Bioxidul de carbon poate fi reținut sau nu, iar conținutul în apă al gazelor purificate nu depășește 1 g/Nm^3.

Hidrogenul sulfurat rezultat ca subprodus poate fi utilizat la recuperarea sulfului într-o instalație Claus, iar bioxidul de carbon, după purificare, poate fi utilizat la sinteza ureei.

Procedeul Selexol constă din trecerea gazelor printr-o coloană de absorbție, urmată de regenerarea solventului prin evaporare sau prin stripare. Absorbția decurge la temperatura mediului ambiant, iar absorbția cu un consum minim de energie, în principal, datorită faptului că solventul folosit are o căldură specifică de 0,5 kcal/g°C. În timpul procesului, solventul nu se degradează, așa încît pierderile de solvent sînt minime, cu atît mai mult cu cît tensiunea de vapori a acestuia este foarte mică.

Solventul folosit nu este corosiv, nu spumează, este biodegradabil și nu este toxic.

Instalația este foarte flexibilă, putîndu-se adapta cu ușurință atît unor variații mari, în ceea ce privește compoziția gazelor supuse purificării, cît și condițiilor de puritate solicitate.

Autorii procedeului susțin că, pentru eliminarea uzuală a bioxidului de carbon din gaze naturale, costul instalației prin procedeul Selexol este cu 30% mai redus decît în cazul unei instalații convenționale cu monoetanolamină, de aceeași capacitate de prelucrare, iar costurile de purificare sînt cu 60% mai mici. În cazul purificării gazelor provenite din gazeificarea cărbunilor, costul investiției pentru o instalație Selexol este cu 20% mai mic decît în cazul unei instalații cu monoetanolamină, de aceeași capacitate, iar cheltuielile de purificare, cu 15% mai mici.

Procedeul descris este aplicat în peste 30 de instalații, în funcțiune sau în curs de montaj, pentru purificarea gazelor naturale, a gazelor de sinteză și a celor provenite din gazeificarea cărbunilor.

(Continuare în nr. 4/1984)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 65 80 int. 148; cont viramant 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304.

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:
Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

1984 MAJ 25

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

aprilie 1984
vol. 35 pag. 289—384
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (4) 289—384 (1984)

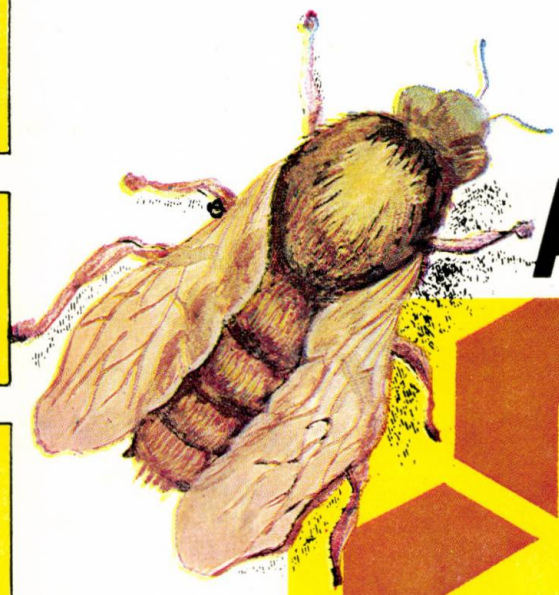
4

Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b



APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

aprilie 1984
vol. 35 pag. 289—384
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (4) 289—384 (1984)

4

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

N. BĂRBULESCU şi A. NICOLAE

Studii în seria triciclo/7.3.1.0^{2,7}/tridecanilor. VI. Lactame sintetizate din oximele 8-alchiltriciclo/7.3.1.0^{2,7}/tridecan-2-o'-13-onei 293

G. GHERASIM şi I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3 carboxiacriloil)hidrazina. III. O nouă reacție a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei: reacția de trans midare şi adiție cu anilinele 298

N. VOICULESCU şi M. SPIRATOS

Reactivitatea silicatului de etil față de unele oxime 305

A. CĂLUŞARU şi C. VOLANSCHI

Expresia matematică nenumerică a structurii şi a reacțiilor chimice. I. Reprezentarea matric ală a structurilor chimice şi algoritm pentru calculatoare 307

P. ONU, D. GÂNJU şi N. NAUM

Studiul proprietăți'or adsorbtive şi de schimb ionic ale zeoliților mordenit şi ZSM-5 316

N. BÎLBĂ şi V. ABABI

Adsorbția hidrogenului pe zeoliți sintetici de tip *A* şi *X* 320

S. MATACHE

Termolabilitatea substanțelor. V. Metodă de calcul pentru evaluarea efectului de autodegradare termică în procesele de separare prin distilare şi rectificare 324

E. NICULESCU-MIZIL

Utilizarea mijloacelor complexe de automatizare şi prelucrare automată a datelor în industria chimică. Eficiența tehnico-economică 332

G. BUŞU, P. GRIGORE şi C. PĂTROESCU

Stenacril Ro a G — reactiv pentru determinarea borului din ape subterane 338

L. BOSNEA

Determinarea spectrofotometrică a zirconiului (IV) cu Roşu de pirogalol 342

E. CORDOŞ, A. FODOR şi L. KEKEDY-NAGY

Sistem de prelucrare a semnalului în fotometria de flacără 346

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER şi A. ŞTEFĂNESCU

Tehnologii neconvenționale în industria chimică. II. Tehnologii neconvenționale din resurse convenționale 350

D. RAŞEEV, G. DRĂGHICI, M. CIOPEC şi O. PÂNTEA

Cercetări privind fragilizarea în medii acide cu H_2S a unor oțeluri utilizate la construcția utilajului petrolier 353

SCURTE COMUNICĂRI

V. DORNEANU, I. POPOVICI şi M. DORNEANU

Determinarea spectrofotometrică a Napotonului cu sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazina 357

C. CHIRIAC

Sinteze de benzimidazoli folosind fenildiclorofosfitul ca reactant 359

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, G. I. RUSU şi M. RUSU

Studiul conductibilității electrice a sitelor moleculare de tip NaA 360

M. FĂGĂRĂŞAN şi E. FĂGĂRĂŞAN

Determinarea cantitativă a trifluoperazinei şi a metaboliților săi, prin spectrofotometrie în ultraviolet 362

● Cronică 292 ● Documentare 373 ● Noutăți pe meridiane 364
● Din țările socialiste 371 ● Recenzii 297, 304, 319, 331, 341, 352, 363

Coperta: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice—Craiova. Vedere parțială

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Studies in the Series of Tricyclo/7.3.1.0^{2,7}/tridecanes. VI. Lactames Synthesized from the Oximes of 8-alkyltricyclo/7.3.1.0^{2,7}/tridecane-2-01-13-one 293

G. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacryloil)hydrazine. III. A New Reaction of 1,2-(3-carboxiacryloil)hydrazine. Reaction of Transamidation and Addition with Anilins 298

N. VOICULESCU, M. SPIRATOS

Reactivity of Ethyl Silicate with Some Oximes 305

A. CĂLUȘARU, C. VOLANSCHI

Numerical Mathematic Expression of Chemical Structure and Reactions. I. Matrix Representation of Chemical Structures and Algorithm for Computers 307

P. ONU, D. GÂNJU, N. NAUM

Study of the Absorptive and Ion Exchange Properties of the Zeolites Mordenite and ZSM-5 316

N. BÎLBĂ, V. ABABI

Adsorption of Hydrogene on *A* and *X* Type Synthetic Zeolites 320

S. MATACHE

Thermolability of Substances. V. Calculus Method for Evaluating the Thermal Selfdegradation Effect in the Processes of Separation by Distillation and Rectification 324

E. NICULESCU-MIZIL

Utilization of Complex Means of Automatization and Datamation in the Chemical Industry. Technico-economic Efficiency 332

G. BUȘU, P. GRIGORE, G. PĂTROESCU

Stenacryl Roza G — a Reactive for Determining Borum in Underground Waters 338

L. BOSNEA

Spectrophotometric Determination of Zirconium (IV) with Pirogalol Red 342

E. CORDOȘ, A. FODOR, L. KEKEDY-NAGY

System for Processing the Signal in the Flame Photometry 346

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, A. ȘTEFĂNESCU

Nonconventional Technologies in the Chemical Industry. II. Nonconventional Technologios from Conventional Resources 350

D. RAȘEEV, G. DRĂGHICI, M. CIOPEC, O. PÂNTEA

Brittening in H_2S Media of Some Steels Used in Manufacturing Oil Extraction Equipment 353

BRIEF REPORTS

V. DORNEANU, I. POPOVICI, M. DORNEANU

Spectrophotometrical Determination of Napoton with 1,4-dihidrazinophthalazine Sulphate 357

C. CHIRIAC

Synthesis of Benzimidazols by Using Phenyldichlorophosphite as a Reactive 359

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, G. I. RUSU, M. RUSU

Study of the Electrical Conductibility of NaA Type Molecular Sieves 360

M. FĂGĂRĂȘAN, E. FĂGĂRĂȘAN

Quantitative Determination of Trifluoperazine and of Its Metabolites by UV Spectrophotometry 362

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Fertilizers Plant-Craiova. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, А. НИКОЛАЕ

Исследования в ряду трицикло /7.3.1.0^{2,7}/ тридеканов. VI. Лактамы, синтезированные из окислов 8-алкилтрицикло /7.3.1.0.^{2,7}/тридекан-2-01-13-она 293

Г. ГЕРАСИМ, И. ЗУГРЭВЕСКУ

1,2-Бис(3-карбоксиакрилоил) гидразин. III. Новая реакция 1,2-бис(3-карбоксиакрилоил)гидразина: реакция трансамидирования и присоединения с анилинами 298

Н. ВОЙКУЛЕСКУ, М. СПИРАТОС

Реакционоспособность этилсиликата к некоторым оксимам 305

А. КЭЛУШАРУ, К. ВОЛАНСКИ

Начисленное математическое выражение химических структур и реакций. I. Матричное выражение химмических структур и алгоритм для калькуляторов 307

П. ОНУ, Д. ГЫНЖУ, Н. НАУМ

Изучение адсорбционности и ионообменной способности цеолитов морденит и ZSM-5 316

Н. БЫЛБЭ, В. АБАБИ

Адсорбция водорода на синтетические цеолиты типа *A* и *X* 320

С. МАТАКЕ

Термонеустойчивость веществ. V. Расчетный метод для оценки термической авторазложительного эффекта в процессах выделения перегонкой и реактификацией 324

Е. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ

Применение комплексных средств автоматизирования и автоматной обработки данных в химической промышленности. Технико-экономическая эффективность 332

Г. БУШУ, П. ГРИГОРЕ, К. ПЭТРОЕСКУ

Стенакрил красный Г — реактив для определения бора в подземных водах 338

Л. БОСНЯ

Спектрофотометрическое определение циркония (IV) пирогалолом красным 342

Е. КОРДОШ, А. ФОДОР, Л. КЕКЕДИ-NAGY

Система обработки сигнала в фотометрии пламени 346

А. ВЕЛНИЧЕРЮ, И. ГРИГОРИУ, Г. ДЕЙКСНЕР, А. ШТЕФЭНЕСКУ

Неконвенциональные технологии в химической промышленности. II. Неконвенциональные технологии из конвенциональных источников 350

Д. РАШЕЕВ, Г. ДРЭГИЧ, М. ЧОПЕК, О. ПЫНТЯ

Исследования возникновения хрупкости в кислых средах с H_2S у некоторых сталей, применяемых в конструкции нефтяного оборудования 353

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. ДОРНЯНУ, И. ПОПОВИЧ, М. ДОРНЯНУ

Спектрофотометрическое определение напотона с помощью сульфата 1,4-дигидразинофталазинае 357

К. КИРЬЯК

Синтез бензимидазолов с применением фенилдихлорфосфита в качестве реактанта 359

М. КРУЧАНУ, Е. ПОПОВИЧ, Г. И. РУСУ, М. РУСУ

Вклад в изучение электрической проводимости молекулярных сит типа NaA 360

М. ФЭГЭРЭШАН, Е. ФЭГЭРЭШАН

Количественное определение трифтоперазина и его метаболитов с помощью УФ спектрофотометрии 362

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202. România
ОБЛОЖКА: Комбинат химических удобрений-Краиова. Стичный вид.

INHALT

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Untersuchung der Reihe der Tricyklo/7.3.1.0^{2,7}/tridekane. VI. Aus Oxymen des 8-Alkyltricyklo/7.3.1.0^{2,7}/tridekan-2-ol-13-ons synthetisierte Laktame 293

G. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

1,2-Bis(3-carboxyakryloyl)hydrasin. III. Eine neue Reaktion des 1,2-Bis(3-carboxyakryloyl)hydrasins: Transamidierungs- und Additionsreaktion mit Anilin 298

N. VOICULESCU, M. SPIRATOS

Reaktivität des Äthylsilikats mit einigen Oxymen 305

A. CĂLUȘARU, C. VOLANSCHI

Nichtnummerischer mathematischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. I. Matrixvorstellung der chemischen Strukturen und Rechneralgorithtmus 307

P. ONU, D. GÂNJU, N. NAUM

Untersuchung der Adsorptions- und Ionenaustauscheigenschaften der Zeolithen Mordenit und ZSM-5 316

N. BÎLBĂ, V. ABABI

Adsorption des Wasserstoffs auf synthetischem Zeolith vom Typ *A* und *X* 320

S. MATACHE

Thermolabilität der Stoffe. V. Rechnungsmethode zur Bewertung des thermischen Selbstschädigungseffektes bei den Destillations- und Rektifizierungstrennprozessen 324

E. NICULESCU-MIZIL

Anwendung der Vollautomatisierungskomplexe und vollautomatische Datenverarbeitung in der chemischen Industrie. Technisch — wirtschaftliche Wirksamkeit 332

G. BUȘU, P. GRIGORE, C. PĂTROESCU

Stenacril Rosa G — ein Reaktiv zur Bestimmung des Bors aus den Unterwässern 338

L. BOSNEA

Spektrophotometrische Bestimmung des Zirkoniums (IV) mit Pyrogalolrot 342

E. CORDOȘ, A. FODOR, L. KEKEDY-NAGY

Ein System für die Bearbeitung des Signals aus der Flammphotometrie 346

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, A. ȘTEFĂNESCU

Nichtkonventionelle Technologien in der chemischen Industrie. II. Nichtkonventionelle Technologien aus konventionellen Quellen 350

D. RAȘEEV, G. DRĂGHICI, M. CIOPEC, O. PÂNTEA

Untersuchung der Sprödigkeit in saueren Medien mit H_2S einiger in Erdölausrüstungsbau verwendeter Stähle 353

KURZBERICHTE

V. DORNEANU, I. POPOVICI, M. DORNEANU

Spektrophotometrische Bestimmung des Napotons mit 1-4-Dihydrasinphtalasinsulphat 357

C. CHIRIAC

Synthese der Benzimidazole mit Verwendung von Phenildichlorphosphit als Reaktant 359

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, G. I. RUSU, M. RUSU

Beiträge zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der molekularen Siebe vom Typ NaA 360

M. FĂGĂRĂȘAN, E. FĂGĂRĂȘAN

Quantitative Bestimmung des Trifluorperasins und seiner Stoffwechselprodukte durch Ultraviolettspektrophotometrie 362

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Kombinat für chemische Dungemittel-Craiova. Teilansicht

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE

Etudes dans la série tricyclo/7.3.1.0^{2,7}/tridécannes. VI. Lactames synthétisées des oxymes de la 8-alkyltricyclo/7.3.1.0^{2,7}/tridécanne-2-ol-13-one 293

G. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxyacryloïl)hydrazine. III. Une nouvelle réaction de la 1,2-bis(3-carboxyacryloïl)hydrazine: réaction de transamidation et addition avec les anilines 298

N. VOICULESCU, M. SPIRATOS

Réactivité du silicate d'éthyle par rapport à quelques oxymes 305

A. CĂLUȘARU, C. VOLANSCHI

Expression mathématique non-numérique de la structure et des réactions chimiques. I. Représentation matricielle des structures chimiques et algorithme pour les calculateurs 307

P. ONU, D. GÂNJU, N. NAUM

Etude des propriétés adsorptives et d'échange ionique des zéolithes mordénite et de ZSM-5 316

N. BÎLBĂ, V. ABABI

Adsorption de l'hydrogène sur zéolithes synthétiques de type *A* et *X* 320

S. MATACHE

Thermolabilité des substances. V. Méthode de calcul pour l'évaluation de l'effet d'autodégradation thermique dans les processus de séparation par distillation et rectification 324

E. NICULESCU-MIZIL

Utilisation des moyens complexes d'automatisation et traitement automatique des données dans l'industrie chimique. Efficience technico-économique 332

G. BUȘU, P. GRIGORE, C. PĂTROESCU

Stenacril Roza G — réactif pour la détermination du bore des eaux souterraines 338

L. BOSNEA

Détermination spectrophotométrique du zirconium (IV) à Rouge de pirogallol 342

E. CODROȘ, A. FODOR, L. KEKEDY-NAGY

Système de traitement du signal en photométrie à flamme 346

A. VELNICERIU, I. GRIGORIU, G. DEIXNER, A. ȘTEFĂNESCU

Technologies non-conventionnelles dans l'industrie chimique. II. Technologies non-conventionnelles de ressources conventionnelles 350

D. RAȘEEV, G. DRĂGHICI, M. CIOPEC, O. PÂNTEA

Recherches concernant la fragilisation en milieux acides à H_2S de quelques aciers utilisés dans la construction de l'équipement pétrolier 353

BRÈVES COMMUNICATIONS

V. DORNEANU, I. POPOVICI, M. DORNEANU

Détermination spectrophotométrique du Napotone avec le sulfate de 1,4-dihydrazinophtalazine 357

C. CHIRIAC

Synthèses de benzimidazols utilisant le phényldichorophosphite comme corps réagissant 359

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, G. I. RUSU, M. RUSU

Etude de la conductibilité électrique des tamis moléculaires de type NaA 360

M. FĂGĂRĂȘAN, E. FĂGĂRĂȘAN

Détermination quantitative de la trifluorpérazine et de ses métabolites par spectrophotométrie en UV 362

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

COUVERTURE: Combinat d'engrais chimiques-Craiova. Vue partielle

Decernarea Steagului Roșu și a Diplomei de Onoare ale Consiliului Central al U.G.S.R. Institutului de Cercetări Chimice—București

În ziua de 28 martie 1984, meritele de avanpost în cercetarea științifică românească ale Institutului de Cercetări Chimice-București au fost încununate, pentru a 15-a oară, prin decernarea Steagului Roșu și a Diplomei de onoare ale Consiliului Central al U.G.S.R., pentru ocuparea locului I în întrecerea socialistă între institutele de cercetare, în anul 1983. Adunarea festivă care a avut loc cu acest prilej, moment de legitimă mîndrie pentru colectivul institutului, aflat încă sub emoția provocată de decernarea pentru a 5-a oară, prin decret prezidențial, a înaltului titlu de „Erou al muncii socialiste", s-a constituit, totodată, într-o vibrantă expresie a notăririi colectivului de a da viață orientărilor și indicațiilor tovarășului Nicolae Ceaușescu secretar general al Partidului Comunist Român, profundei recunoștințe pentru grija ce o poartă dezvoltării activității științifice. S-a relevat, de asemenea, că un rol hotărîtor în realizarea acestor succese revin îndrumării și sprijinului permanent, de înaltă competență științifică, al tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, prim-viceprim ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

La adunarea festivă, au participat tovarășii Elena Nae, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim secretar al Comitetului de partid al sectorului 6, Constantin Nicolae, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., președintele Consiliului Central al U.G.S.R., Mihail Florescu, membru al C.C. al P.C.R., ministru secretar de stat la C.N.S.T., Gheorghe Dinu, ministru al industriei chimice.

„Acționînd sub nemijlocita îndrumare a tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, savant de renume mondial și prestigios om politic, urmîndu-i ilustrul exemplu de cercetător angajat, colectivul ICECHIM a adus o însemnată contribuție la înfăptuirea obiectivelor de înnoire și modernizare a industriei, de creștere a calității, a eficienței și a competitivității produselor, pe baza promovării creației originale" a spus, în cuvîntul său, tovarășa Maria Ionescu, director general al institutului, arătînd, în continuare, cîteva din aceste realizări. Numai în anul trecut, au fost elaborate și omologate 132 de tehnologii și 126 de produse noi, dintre care 39 au întrunit calitatea de invenții, fiind brevetate la OSIM. Soluțiile tehnologice adaptate permit scăderea importantă a valorii importurilor, concomitent cu asigurarea unui export, estimat la peste 200 de milioane lei. Totodată, asimilarea în unitățile industriale de profil a peste 250 de produse și tehnologii noi a adus beneficiarilor avantaje economice însemnate, prin fabricarea, în 1983, a unor produse chimice, în instalațiile industriale, în valoare de aproape 800 milioane lei, și reducerea costurilor de producție, cu 57 milioane lei. A fost urmărită, cu exigență, realizarea în cele mai bune condiții a fiecărui obiectiv de investiție realizat pe baza cercetărilor proprii. Între acestea, o deosebită atenție s-a acordat realizării instalației de cauciuc polibutadienic, de la Combinatul Petrochimic Brazi, pe baza unei tehnologii la nivelul de vîrf a tehnicii mondiale, realizată sub directa conducere științifică a tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu. Instalația a fost pusă în funcțiune cu rezultate foarte bune și reprezintă o contribuție de seamă a cercetării românești, la dezvoltarea industriei chimice.

Vorbitorii au evidențiat realizările colectivelor în care își desfășoară activitatea, în vederea înfăptuirii politicii de stat în domeniul cercetării științifice, al dezvoltării tehnologice și al introducerii progresului tehnic, de o concepție amplă și temeinic fundamentată.

Dr. chimist Felicia Stoenescu, director al Centrului de Cercetări pentru Materiale Plastice, a arătat: „cele mai multe dintre cercetări le-am efectuat în instalații industriale, în bună colaborare cu specialiști din producție, la combinatele din Pitești, Timișoara, Rîmnicu-Vîlcea, Borzești și Turda. Ele au condus la elaborarea a 22 de procese tehnologice și regulamente de fabricație, pentru noi sortimente de materiale plastice și auxiliare, de calitate superioară și de valoare mare".

Vorbind în numele colectivului Institutului de Energetică Chimică și Biochimică, înființat din inițiativa tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, directorul institutului, ing. Gavril Musca, a evidențiat realizările colectivului, în domeniul sintezelor electro-chimice, al biotehnologiilor și al optimizării energetice a unor instalații. „Colectivul este hotărît ca, în acest an, acționînd în spiritul orientărilor și al indicațiilor secretarului general tovarășul Nicolae Ceaușescu și ale tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, să realizeze exemplar toate sarcinile ce îi revin din programele prioritare aprobate de conducerea de partid și de stat și din cele de dezvoltare a industriei chimice, pentru a aduce o contribuție sporită la punerea în valoare a unor noi surse de energie și tehnologii neconvenționale, în vederea asigurării unei disponibilități suplimentare de energie primară, a realizării unor importante economii de hidrocarburi din țiței, a măririi capacităților de producție și a reducerii cheltuielilor materiale.

Dr. ing. Dan Bretcan a evidențiat succesele obținute în Centrul de Cercetări pentru Coloranți. Posibilitatea integrării, prin proiectare și producție, a rezultatelor cercetării, în industria de coloranți, a sporit, datorită perspectivei de punere în funcțiune a unor noi platforme industriale și a modernizării celor existente. În acest context, s-a relevat că 90% din coloranții care se produc, în prezent, în țară, au la bază tehnologii elaborate în ICECHIM și că nici o tehnologie nu a fost importată. Față de numărul de 22 de coloranți prevăzuți, s-au asimilat 31, realizîndu-se o reducere a importului de peste 3 ori mai mare decît cea prevăzută inițial.

S-a desprins cu pregnanță din toate luările de cuvînt necesitatea de a acționa mai mult, pentru îndeplinirea exemplară a tuturor sarcinilor ce revin institutului, în acest an, anul celei de-a 40-a aniversări a înfăptuirii revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă și al celui de-al XIII-lea Congres al P.C.R. Colectivul ICECHIM se angajează să depășească prevederile de plan, pe 1984, cu 15% în ceea ce privește tehnologiile elaborate, cu 23% la tehnologiile aplicate, sporind, totodată, cu 20% valoarea microproducției planificate.

Persoanele oficiale prezente la festivitate au evidențiat activitatea deosebită desfășurată de tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu, pentru dezvoltarea activității de cercetare științifică, în general, și a celei chimice, în special, evidențiind progresele înregistrate și sprijinul de care se bucură activitatea de cercetare chimică din țara noastră. De asemenea, au felicitat călduros colectivul ICECHIM, pentru frumoasele rezultate obținute.

Steagul roșu și Diploma de onoare ale Consiliului Central al U.G.S.R. au fost înmînate de către tovarășul Nicolae Constantin, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., președintele Consiliului Central al U.G.S.R. Cu acest prilej, colectivul institutului a fost felicitat pentru înalta răspundere patriotică și revoluționară de care a dat dovadă, în dezvoltarea cercetării științifice românești.

Într-o atmosferă de vibrant entuziasm, cei prezenți au adresat o telegramă Comitetului Central al Partidului Comunist Român, tovarășul Nicolae Ceaușescu, în care se angajează să facă totul pentru îndeplinirea exemplară și depășirea prevederilor de plan pe acest an, în cinstea marilor evenimente pe care întregul nostru popor se pregătește să le întîmpine, cu noi și remarcabile succese.

S. COCA

NICOLAE BĂRBULESCU
ANCA NICOLAE

Studii în seria triciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecanilor

VI. Lactame sintetizate din oximele 8-alchiltriciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecan-2-ol-13-onei*.

C.Z.: 547.466.1: 547.288.4

În vederea elucidării unor probleme legate de stereoizomeria oximelor 8-alchiltriciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/ tridecan-2-ol-13-onei s-au sintetizat lactamele corespunzătoare prin transpoziție Beckmann. Lactamele s-au redus în aminoalcooli, care se comportă diferit în reacția cu ciclohexanonă. Produșii sintetizați au fost caracterizați prin spectre în IR și RMN.

With a view to clear up some aspects related to the stereoisomery of the oximes 8-alkyltricyclo / 7.3.1.$0^{2,7}$ / tridecane-2-ol-13-one, the corresponding lactames were synthesized by Beckmann rearrangement. The lactames were reduced to aminoalcohols which have a different behaviour in the reaction with cyclohexanone. The synthesized products were characterized by IR spectroscopy and NMR.

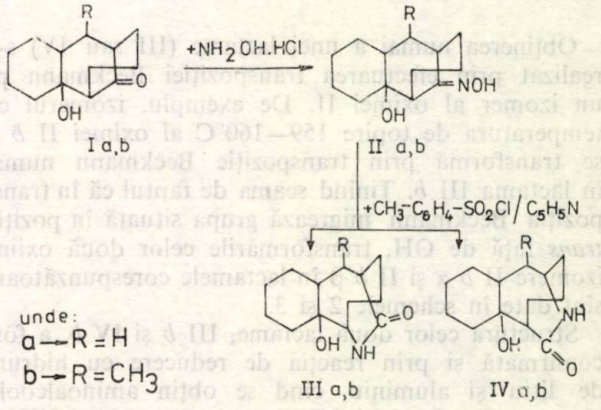
С целью выяснить некоторые аспекты стереоизомерии оксимов 8-алкил-трицикло/7.3.1.$0^{2,7}$/ тридеакн-2-ол-13-онло были синтезированы соответствующие лактамы перегуруппировкой Бекманна. Лактамы были восстановлены до аминоспиртов которые ведут себя по другому в реакции с циклогексаноном. Синтезированные соединения охарактеризовались ИК и ЯМР спектроскопией.

Oximele 8-alchiltriciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecan-2-ol-13-onei s-au transformat, prin transpoziție Beckmann, în lactamele corespunzătoare. Studiul acestor lactame a permis elucidarea unor probleme legate de stereoizomeria oximelor din clasa triciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecanilor.

Oximele 8-alchiltriciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecan-2-ol-13-onei se obțin din cetolii I a,b, sub forma unui amestec de izomeri [1,2]. Izomerii au fost separați prin cristalizări fracționate și s-au notat cu α cei cu temperatură de topire scăzută, iar cu β cei cu temperatură de topire ridicată [1, 2].

Atribuirea configurației sterice a izomerilor α și β s-a realizat prin corelarea unor date privind transpoziția Beckmann pe oximele II b α și II b β și reducerea lactamelor obținute la aminoalcoolii corespunzători, care se comportă diferit, în reacția cu ciclohexanonă.

Oximele II a, b prin transpoziție Beckmann, în prezență de *p*-toluensulfoclorură, în mediu de piridină, formează un amestec de lactame III a, b și IV a, b, care s-au separat prin cristalizări fracționate (schema 1).



Schema 1.

Temperaturile de topire a lactamelor obținute sînt trecute în tabelul 1.

Structura lactamelor III *a*, *b* și IV *a*, *b* poate fi considerată ca provenind de la un sistem biciclo/3.3.2/decanic, substituit în pozițiile 2 și 3 cu un ciclu hexanic. Teoretic, sistemul biciclo/3.3.2/ decanic prezintă patru forme conformaționale: scaun — scaun, scaun — baie, baie — baie și dublu baie răsucită. În plus, prezența în punte a doi atomi de carbon determină o flexibilitate a acestei legături asemănătoare cu a sistemelor biciclo/2.2.2/ octanic și biciclo/3.2.2./nonanic [3, 4].

Studiile efectuate asupra sistemului biciclo/3.3.2/decanic indică forma scaun—scaun drept conformația cea mai stabilă, iar cea mai puțin probabilă, confor-

* Nota V a apărut în Rev. Chim. (București) **30**, nr. 19, 1979, p. 850

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU și dr. chim. ANCA NICOLAE, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

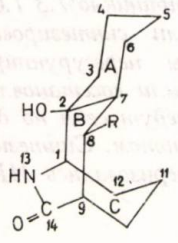
Tabelul 1

TEMPERATURILE DE TOPIRE A LACTAMELOR III ŞI IV

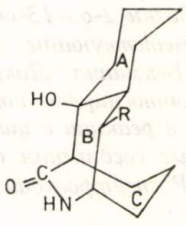
Oximə	Formula brută	Lactama	Formula brută	*T.t*, °C
II *a* *R* = H	$C_{13}H_{21}O_2N$	III *a* IV *a*	$C_{13}H_{21}O_2N$ $C_{13}H_{21}O_2N$	239—240 171—174
II *b* R = CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	III *b* IV *b*	$C_{14}H_{23}O_2N$ $C_{14}H_{23}O_2N$	218—219 159—160

maţia dublu baie răsucită [5, 6]. Introducerea unui ciclu hexanic în poziţiile 2 şi 3 ale sistemului biciclo—/3.3.2/decanic este de presupus a nu modifica conformaţia sistemului. În mod asemănător ca în sistemul triciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecanic, ciclurile *A* şi *B* sînt anelate *trans*, iar forma scaun pentru ciclurile *B* şi *C* este susţinută de o serie de argumente [5, 6]. Prezenţa grupei carbonil în puntea sistemului nu modifică structura compusului [5].

Conform celor indicate, lactamele sintetizate au următoarea structură:



III.



IV.

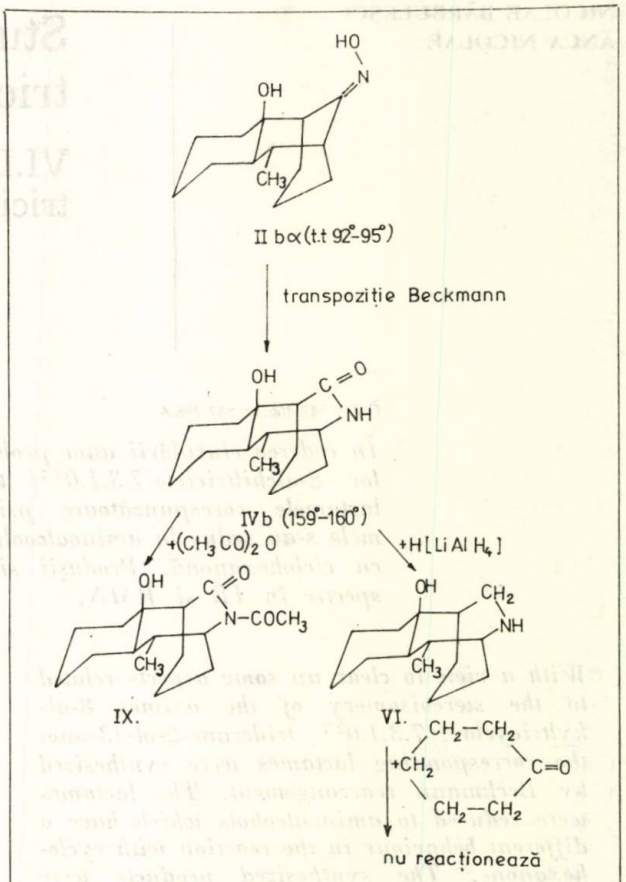
Obţinerea numai a unei lactame (III sau IV) s-a realizat prin efectuarea transpoziţiei Beckmann pe un izomer al oximei II. De exemplu, izomerul cu temperatura de topire 159—160°C al oximei II *b* β se transformă prin transpoziţie Beckmann numai în lactama III *b*. Ţinînd seama de faptul că în transpoziţia Beckmann migrează grupa situată în poziţia *trans* faţă de OH, transformările celor două oxime izomere II *b* α şi II *b* β în lactamele corespunzătoare sînt date în schemele 2 şi 3.

Structura celor două lactame, III *b* şi IV *b*, a fost confirmată şi prin reacţia de reducere cu hidrură de litiu şi aluminiu, cînd se obţin aminoalcoolii corespunzători, V şi VI, care se comportă diferit în reacţia cu ciclohexanonă. Numai aminoalcoolul V, care conţine grupa hidroxil în apropierea grupei—NH formează, prin ciclizare, spiranul oxazolidinic VII (schema 3).

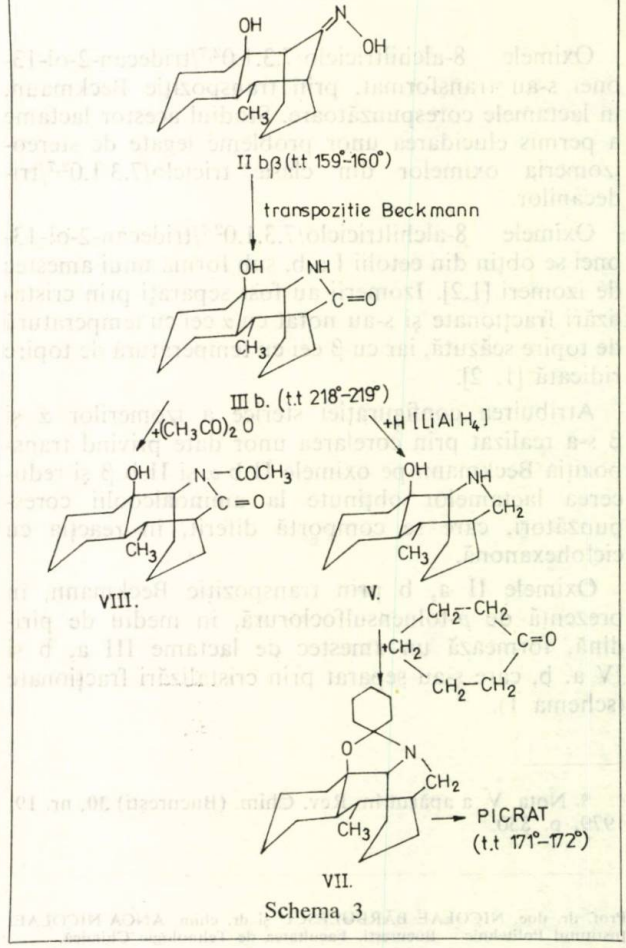
Din corelarea acestor date, se confirmă atribuirea structurilor celor doi izomeri α şi β ai oximei II. Forma α a oximei (cu temperatura de topire scăzută) corespunde cu izomerul Z (sin), iar β (cu temperatura de topire ridicată) cu izomerul E (anti).

Lactamele III şi IV au fost caracterizate prin derivaţii N-acetilaţi corespunzători VIII şi IX (schemele 2 şi 3).

Conform datelor din literatură [7], N-acetilderivaţii se pot obţine din lactame cu anhidridă acetică sau clorură de acetil sau din sarea de sodiu a lactamei cu clorura de acetil. În cazul lactamelor III şi IV, N-



Schema 2



Schema 3

acetilderivații s-au sintetizat folosind un amestec de acid acetic — anhidridă acetică, în raportul molar 1:1. Temperaturile de topire ale N-acetilderivaților VIII și IX sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

TEMPERATURILE DE TOPIRE A N-ACETILDERIVAȚILOR VIII ȘI IX

Lactama	*T.t*, °C	N—acetilderivat	*T.t*, °C
III *b*	218—219	VIII	166—167
IV *b*	159—160	IX	158—159

Lactamele și aminoalcoolii sintetizați au fost caracterizați prin spectre în IR și RMN.

Lactamele III și IV prezintă în spectrele în IR (în pastilă de KBr) o serie de benzi de absorbție a grupei amidice, date de vibrațiile ν C = O, ν N—H și ν C—N. În plus, benzile de absorbție ale vibrației ν C = O permit o diferențiere a lactamelor III și IV. Lactamele IV *a* și IV *b* prezintă pentru vibrația ν C = O banda de absorbție la 1655 cm^{-1}, respectiv 1665 cm^{-1}. În spectrele în IR ale lactamelor III *a* și III *b*, pentru aceeași vibrație apar benzile dedublate la 1650—1670 cm^{-1}, respectiv 1650—1680 cm^{-1}, ceea ce este în acord cu cazurile similare din literatură [8]. În regiunea 1250—1330 cm^{-1}, caracteristică vibrației ν C—N, apar pentru lactamele III *a* și IV *a*, benzile de absorbție de la frecvența 1270 cm^{-1}, iar pentru lactamele III *b* și IV *b*, la frecvența 1272 cm^{-1}. În domeniul 3150—3400 cm^{-1}, vibrațiile de valență ν N—H nu sînt distincte, ci suprapuse peste vibrațiile caracteristice hidroxilului asociat, date de grupa — OH din poziția 2 din molecula lactamei.

Efectuarea spectrelor în IR în soluție de cloroform a permis punerea în evidență, în zona frecvențelor grupei — OH asociat, și a unei benzi la 3418—3425 cm^{-1}, atribuită vibrației ν N—H. De remarcat faptul că în spectrele în IR ale lactamelor III și IV în soluție de cloroform, comparativ cu spectrele oximelor II, banda de absorbție din domeniul 3600 cm^{-1}, este deplasată, cu aproximativ $\Delta\nu = 10—15$ cm^{-1}, spre frecvențe mai mici [2]. Această deplasare se explică prin posibilitatea formării unor legături de hidrogen intramoleculare ale hidroxilului din poziția 2 a moleculei cu grupa amidică.

În spectrele RMN ale lactamelor III și IV, efectuate în $CDCl_3$, apare un semnal larg, în domeniul $\delta = 6{,}49—7{,}15$ p.p.m. atribuit protonului din grupa amidică (fig. 1). Această valoare este în concordanță cu datele din literatură, care indică pentru acest proton domeniul $\delta = 5—7$ p.p.m. [9, 10].

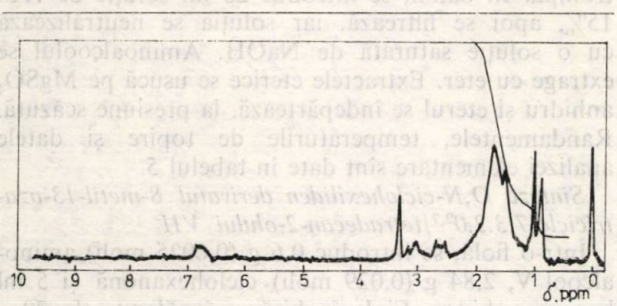


Fig. 1. Spectrul RMN al lactamei III *b*, în $CDCl_3$.

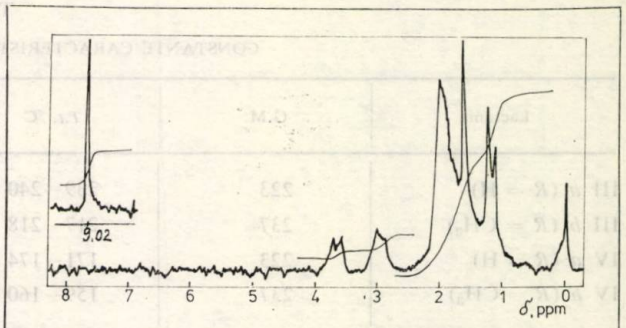


Fig. 2. Spectrul RMN al lactamei III *b* în CF_3COOD.

Efectuarea spectrelor în RMN în CF_3COOD determină o deplasare a acestui proton în domeniul $\delta = 8{,}97—9{,}02$ p.p.m. (fig. 2). Studiul comparativ al spectrelor RMN în $CDCl_3$, cu cele în CF_3COOD, indică o deplasare și a protonului grupei —OH, din domeniul $\delta = 2{,}0—3{,}6$ p.p.m. spre valori mai scăzute ale cîmpului, și anume în regiunea $\delta = 8{,}98—9{,}02$ p.p.m., unde se suprapune cu protonul amidic.

În spectrele RMN efectuate în $CDCl_3$, semnalele protonilor din capetele de punte apar în domeniul $\delta = 3{,}08—3{,}59$ p.p.m. și $\delta = 2{,}64—2{,}75$ p.p.m. Conform datelor din literatură [10], se atribuie domeniul $\delta = 3{,}08—3{,}59$ p.p.m. protonului vecin cu —NH, iar domeniul de la valori mai mari ale cîmpului protonului din punte, vecin cu carbonilul grupei amidice.

În spectrele RMN ale lactamelor III *b* și IV *b*, apare un dublet centrat, la $\delta = 0{,}99$ p.p.m., respectiv $\delta = 1{,}01$ p.p.m. (avînd aceeași constantă de cuplare $J = 6{,}6$ cps), atribuit grupei metil, din poziția 8 (fig. 1 și 2).

Restul protonilor din molecula lactamei apare sub forma unui multiplet complex în domeniul $\delta = 1{,}4 — — 1{,}9$ p.p.m. În concluzie, spectrele RMN ale compușilor III și IV au confirmat structura lactamelor corespunzătoare indicînd, totodată, și un mers normal al transpoziției Beckmann.

O diferențiere a aminoalcoolilor V și VI se poate observa spectrele RMN. În spectrul RMN al aminoalcoolului VI, efectuat în $CDCl_3$, protonul grupei —NH prezintă un semnal la $\delta = 3{,}65$ p.p.m., valoare concordantă cu datele din literatură [11].

Efectuarea spectrelor RMN în $CDCl_3$, în prezență de acid trifluoracetic deuterat ($TFA\text{-}d_1$), determină o deplasare a acestui semnal spre valori mai mici ale cîmpului, și anume, la $\delta = 6{,}39$ p.p.m. O deplasare asemănătoare, de la $\delta = 3{,}65$ p.p.m. la $\delta = 6{,}39$ p.p.m., se observă și pentru protonul grupei hidroxil.

În spectrul RMN al aminoalcoolului V, semnalul caracteristic protonului grupei amino apare la valoarea $\delta = 5{,}49$ p.p.m., unde se află și semnalul protonului grupei —OH.

Date experimentale

Spectrele în IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 (R.D.G.) în pastilă de KBr (2 mg substanțe

Tabelul 3

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE LACTAMELOR III ŞI IV

Lactama	G.M.	*T.t*, °C	Randament, %	N, %	
				calculat	găsit
III *a* (R = H)	223	239–240	57	6,27	6,09
III *b* (R = CH_3)	237	217–218	80	5,91	6,12
IV *a* (R = H)	223	171–174	66	6,27	6,38
IV *b* (R = CH_3)	237	159–160	50	5,91	6,27

Tabelul 4

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE N-ACETILDERIVAŢILOR VIII ŞI IX

N–acetil derivat	Formula brută	Randament, %	Solvent de recristalizare	*T.t* °C	N, %	
					calculat	găsit
VIII	$C_{16}H_{25}O_3N$	69	Benzen: Eter de petrol 4:1	166–167	5,01	5,29
IX	$C_{16}H_{25}O_3N$	64	Benzen	157–158	5,01	5,26

Tabelul 5

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE AMINOALCOOLILOR V ŞI VI

Aminoalcool	Formula brută	Randament, %	Solvent de recristalizare	*T.t*, °C	N, %	
					calculat	găsit
V	$C_{14}H_{25}ON$	79	Eter etilic	58–59	6,27	6,40
VI	$C_{14}H_{25}ON$	71	Alcool etilic: apă (2:1)	122–123	6,27	6,42

şi 800 mg KBr uscată, la 110°C) şi în soluţie de $CHCl_3$. Spectrele RMN au fost efectuate la un aparat Perkin-Elmer R-12, la 60 MHz. Ca semnal de referinţă intern s-a folosit tetrametilsilan. Deplasările chimice au fost măsurate cu o precizie de $\pm 0{,}01$ p.p.m.

Transformarea oximelor II a, b în lactamele III a, b, IV a, b prin transpoziţie Beckmann

Într-un balon prevăzut cu termometru, agitator şi pîlnie de picurare, se introduc 0,094 moli izomer α sau β al oximei II, dizolvaţi în 35 ml piridină anhidră. Se picură, sub agitare, o soluţie formată din 0,094 moli *p*-toluensulfoclorură, în 20 ml piridină anhidră, astfel încît temperatura să nu depăşească (−5°) — (−1°). Se continuă agitarea la 0°C, încă o oră. Produsul se menţine 12 ore la 2–4°C, după care se îndepărtează, la presiune scăzută, piridina. Reziduul se reia cu 140 ml alcool metilic, se refluxează, timp de 2 ore, după care, alcoolul se îndepărtează, la presiune scăzută. Produsul rămas se toarnă în apă caldă, se neutralizează cu o soluţie saturată de carbonat de sodiu şi lactama brută se filtrează şi se recristalizează din alcool etilic. Temperaturile de topire ale lactamelor, randamentele de reacţie, datele analizei elementare sînt redate în tabelul 3.

Sinteza N-acetilderivaţilor VIII şi IX

Într-un balon cu fund rotund, se introduc 0,0042 moli lactamă şi un amestec din 2,5 ml anhidridă acetică şi 2,5 ml acid acetic. Amestecul se refluxează, timp de 4 ore, apoi se toarnă în 20 ml apă şi se extrage cu eter. Extractele eterice se usucă pe $MgSO_4$ anhidru. În urma îndepărtării eterului, se obţine N–acetilderivatul brut, care se recristalizează din solventul menţionat (tabelul 4).

Sinteza aminoalcoolilor V şi VI

Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu pîlnie de picurare, refrigerent şi agitator se introduc 1 g (0,027 moli) $LiAlH_4$ şi un amestec format din 40 ml eter etilic anhidru şi 20 ml dioxan anhidru. Se picură, sub agitare, timp de 30 de min., o soluţie formată din 1 g (0,0042 moli) lactamă, în 25 ml dioxan anhidru. Amestecul de reacţie se refluxează, timp de 30 de ore, apoi se răceşte şi excesul de $LiAlH_4$ se descompune cu apă. Solidul se îndepărtează prin filtrare, iar soluţia se concentrează, prin distilare, la trompă. În balon, se introduc 20 ml soluţie de HCl 15%, apoi se filtrează, iar soluţia se neutralizează cu o soluţie saturată de NaOH. Aminoalcoolul se extrage cu eter. Extractele eterice se usucă pe $MgSO_4$ anhidru şi eterul se îndepărtează, la presiune scăzută. Randamentele, temperaturile de topire şi datele analizei elementare sînt date în tabelul 5.

Sinteza O,N-ciclohexiliden derivatul 8-metil-13-azatriciclo[7.3.2.0^{2,7}]tetradecan-2-olului VII

Într-o fiolă, se introduc 0,6 g (0,0025 moli) aminoalcool V, 2,84 g (0,029 moli) ciclohexanonă şi 5 ml benzen anhidru. Fiola închisă se încălzeşte, la 70–80°C, timp de 20 de ore. După acest interval, conţi-

nutul fiolei se usucă pe $MgSO_4$ anhidru şi se distilă la presiune scăzută. Se obţin 0,8 g spiran, cu randament 98%. Compusul VII a fost caracterizat prin picratul corespunzător. La 0,2 g (0,0006 moli) spiran VII, se adaugă 0,15 g (0,006 moli) acid picric, în 10 ml alcool metilic absolut. Amestecul se încălzeşte, timp de 10 minute, la 70°C, apoi se răceşte şi se filtrează. Picratul brut se recristalizează, dintr-un amestec format din benzen anhidru — eter de petrol anhidru, în raport 1:1. Se obţin cristale cu *T.t.* 171—172°C. $C_{26}H_{36}O_8N_4$ (532): N% calc: 10,52 şi N% găsit: 10,84.

Concluzii

— Lactamele III a,b şi IV a,b s-au sintetizat din oximele 8-alchiltriciclo/7.3.1.$0^{2,7}$/tridecan-2-ol-13-onei II a,b, prin transpoziţie Beckmann, folosind ca reactiv *p*-toluensulfoclorură, în mediu de piridină.

— Obţinerea lactamelor III a,b şi IV a,b indică un mers normal al transpoziţiei Beckamnn, în condiţiile folosite.

— Lactamele III b şi IV b, prin reducere cu hidrură de litiu şi aluminiu, formează aminoalcoolii V şi VI, care se comportă diferit, la acţiunea ciclohexanonei.

— Formarea spiranului oxazolidinic VII, în cazul aminoalcoolului V, confirmă structura corectă atribuită aminoalcoolilor, lactamelor şi, implicit, a celor doi izomeri ai oximei II.

— Structura compuşilor sintetizaţi a fost confirmată prin spectre în IR şi RMN.

Bibliografia

1. NICOLAE, A., Teză de doctorat, 1974.
2. BĂRBULESCU, N. şi NICOLAE, A., Rev. Chimie (Bucureşti), **24**, 1973, p. 592.
3. BRABAND, J., MÜHLSTÄDT, M. şi MANN, G., Tetrahedron **26**, 1970, p. 3667.
4. RUSSEL, G. A. şi KESKE, R. G., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 4460.
5. DOYLE, M. P., HAFTER, R. şi PARKER, W., Tetrahedron Letters 1971, p. 3985.
6. ENGLER, E. M., CHANG, L. şi SCHLEYER, P.v.R., Tetrahedron Letters, 1972, p. 2525.
7. * * * Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Georg Thieme. Verlag-Stuttgart, **11**, nr. 2, 1958, p. 572.
8. MISTRIUKOV, E. A., Isvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel khim. Nauk **11**, 1965, p. 2006.
9. MORITA, K. şi SUZUKI, Z., J. Org. Chem **31**, 1966, p. 233.
10. GHISLA, S., Synthese und Fragmentierung von 1 — Carboxy — 2,2 — dimetil — 3 — oximino — bicyco / 2.2.2. / octan, Dizertaţie, Basel, 1968, p. 52.
11. MATHIESON, D. W., Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Acad. Press, 1967, p. 185.

Intrat în redacţie: 10. V. 1983

recenzii

F. I. LOBANOV, G. K. NURTAEVA şi E. E. ERGOJIN: Extracţia complexov ionov metallov s piridinovîmi oxiazosoiedineniami. **Extracţia complecşilor ionilor metalici cu combinaţii hidroxiazopiridinice.** Ed. „Nauka" a R. S. S. Kazahe, 1983, 151 pag.

Dezvoltarea metodelor moderne, de control al compoziţiei chimice a materiilor prime şi a produselor industriale şi de control al contaminării mediului înconjurător, impune perfecţionarea continuă a metodelor analitice. Pe lîngă sensibilitate, reproductibilitate, rapiditate etc., se cere ca metodele analitice să se preteze la automatizare şi la obţinerea unor date ce pot fi prelucrate cu ajutorul calculatoarelor.

Monografia cuprinde un material bogat şi interesant, cu privire la una dintre cele mai răspîndite metode analitice combinate, de determinare a ionilor metalici, şi anume, metoda de extracţie-fotometrie, care oferă posibilitatea îndeplinirii condiţiilor menţionate. Aceste metode se folosesc, mai ales, pentru determinarea concentraţiilor foarte mici, sau a urmelor de metale. Reacţia de formare a complecşilor ionilor metalici, cu combinaţiile hidroxiazopiridinice, are ca urmare modificarea caracteristicilor spectrofotometrice ale sistemului. Deşi este o metodă simplă, ceea ce a dus la utilizarea ei, frecventă, în practica analitică, această metodă nu permite determinarea simultană a doi sau mai mulţi ioni metalici. De aceea, în ultimul timp, s-au elaborat metode în care se combină extracţia complecşilor ionilor metalici, cu combinaţiile hidroxiazopiridinice şi cu diferite metode fizico-chimice. Cartea este consacrată, în mod special, tocmai acestor metode combinate, descrise pe baza unei bibliografii vaste, ce cuprinde 285 de trimiteri de literatură.

Cartea este alcătuită din 4 capitole. În primul capitol, se discută metodlle-principale de obţinere a combinaţiilor hidroxiazopiridinice, proprietăţile şi caracteristicile fizico-chimice ale reactanţilor. Sînt prezentate reacţiile de formare a complecşilor din ioni metalici şi combinaţii hidroxiazopiridinice şi posibilităţile de utilizare a acestora ca substrate pentru extracţie, urmată de fotometrie. Sînt descrise schemele de trecere a ionilor metalici în faza organică cu ajutorul extracţiei.

În capitolul al 2-lea, se prezintă folosirea derivaţilor hidroxiazopiridinici în extracţia ionilor organici şi combinarea acesteia cu diferite metode fizico—chimice. Un accent deosebit se pune pe importanţa extracţiei complecşilor ionilor metalici cu solvenţi organici avînd punct de topire scăzut, cum ar fi naftalina, difenilul, amestecul eutectic naftalină—difenil, benzofenona. Utilizarea acestor substanţe, ca agenţi de extracţie, spre deosebire de solvenţii lichizi, permite să se lucreze în medii mai acide, să se folosească, pentru determinare, o varietate mai mare de metode fizice şi fizico-chimice şi să se realizeze o concentraţie mai mare de ioni, în extractul organic. Metodele de determinare aplicate, în continuare, mai ales metoda de fluorescenţă a razelor X, permit dozarea simultană a mai multor elemente. Metodele noi, cum ar fi fotometria, combinată cu folosirea răşinilor schimbătoare de ioni, şi utilizarea unor polimeri impregnaţi cu derivaţi hidroxiazopiridinici oferă ample posibilităţi de perfecţionare a metodelor de analiză menţionate.

Capitolul al 3-lea tratează mecanismele reacţiilor de formare a complecşilor ionilor metalici cu derivaţi hidroxiazopiridinici şi problemele de stabilitate a acestora. Sînt dezbătute, în mod deosebit, reacţiile de formare a complecşilor micşti, cu ajutorul 4-(2-piridilazo)-rezorcinei, care posedă o grupă hidroxi şi în poziţia para, faţă de grupa azo. Se subliniază importanţa şi frecvenţa utilizării complecşilor micşti în metodele analitice moderne, cu folosirea derivaţilor hidroxiazopiridinici.

În capitolul al 4-lea intitulat „Metode de separare prin extracţie şi de determinare a unor elemente cu utilizarea combinaţiilor hidroxiazopiridinice" sînt descrise metode concrete de separare şi determinare a 29 de metale şi a elementelor din grupa pămînturilor rare, care pot fi utilizate, direct, în practica de laborator.

Domeniile de utilizare a derivaţilor hidroxiazopiridinici în scopuri analitice sînt multiple şi importante: industria chimică şi alimentară, hidrometalurgia, medicina, izolarea şi purificarea unor substanţe fiziologic active, epurarea apelor reziduale şi altele.

Cartea recenzată poate fi utilă pentru cadrele tehnice din ţara noastră, care activează în producţie, cercetare şi învăţămînt, în domeniul chimiei analitice, al chimiei organice sau al macromoleculelor şi care au de rezolvat probleme legate de determinarea ionilor metalici în concentraţii mici.

TAMARA AMBRUŞ

GEORGETA GHERASIM
IOAN ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina

III. O nouă reacție a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei: reacția de transamidare și adiție cu anilinele

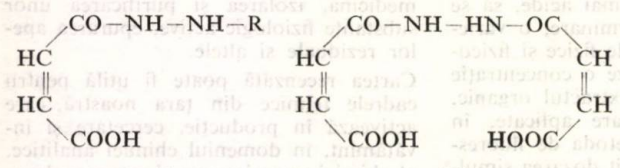
C.Z.:547.398.6:547.551.1

S-au cercetat reacțiile de transamidare și adiție ale 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei (BCAH) cu aminele aromatice primare, monofuncționale. Procesul BCAH cu anilina, ales drept model, conduce fie la acidul N-fenil-malemic, fie la acidul (α-aminofenil)-N-fenil-succinamic, fie la N,N'-difenilaspartimida, fie la N-fenil-maleinimida, în diferite condiții de reacție. Procesele de transamidare depind de temperatură, de aciditatea solventului, de timpul de reacție, de bazicitatea aminei și de concentrația reactanților. S-a propus un mecanism de reacție SN_2, prin dispersie de sarcină asistată de solvent, pe baza măsurătorilor conductometrice și a rezultatelor experimentale. S-au prezentat dovezi (chimice și spectrale) pentru elucidarea structurii tuturor produșilor de reacție.

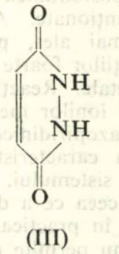
Transamidation and addition reactions of 1,2-bis (3-carboxylacryloyl) hydrazine (BCAH) with anilines have been investigated. The process of BCAH with aniline, chosen as model, yielded N-phenyl-maleamic acid, (α-aminophenyl)-N-phenyl-succinamic acid, N,N'-diphenylaspartimide or N-phenyl-maleinimide under different reaction conditions. The transamidation reactions depend on temperature, solvent acidity, reaction time, amine basicity and reactant concentration. The process mechanism is discussed in terms of a SN_2 reaction pattern using the results of the conductivity measurements and experimental results. Proofs (chemical and spectral) of product structures are given.

Были изучены реакции трансамидирования и присоединения 1,2-бис (3-карбоксиакрилоил) гидразина (БКАГ) с первичными, ароматическими, монофункциональными аминами. Реакция БКАГ с анилином, выбранным в качестве модели, приводит либо к N-фенил-малеамовой кислоте, либо к (α-амино)-N-фенилянтарной кислоте, либо к N,N'-дифениласпартимиду, либо к N-фенил-малеинимиду, в зависимости от условий реакции. Процессы трансамидирования зависят от температуры, кислотности растворителя, продолжительности реакции, основности амина и концентрации реагентов. На основе кондуктометрических измерений и экспериментальных данных предлагается механизм реакции SN_2 рассеиванием заряда с привлечением растворителя. Приводятся доказания (химические и спектральные) для выяснения структуры продуктов реакции.

S-a arătat că reacțiile de ciclizare ale (3-carboxiacriloil)hidrazinelor (I) și (II) depind de temperatura de reacție, de natura solventului și de efectele donoare sau atrăgătoare de electroni ale grupelor R [1—6].



(I) (II)



(III)

În lucrările anterioare [7], s-a constatat că 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina (BCAH) (I) suferă procese complexe, în diferite condiții de reacție, datorită structurii sale specifice. De asemenea, s-a arătat că

Dr. chim. GEORGETA GHERASIM și prof. dr. doc. IOAN ZUGRĂVESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași,

Tabelul 1

EFECTUL NATURII SOLVENTULUI ASUPRA REACȚIEI DE TRANSAMIDARE A BCAH (II) CU ANILINA

Probă	Solvent[a]	η, %[b]	η, %[c]
1	AcOH	100,00	100,00
2	EtCOOH	95,63	100,00
3	H_2O	65,75	89,95
4	dioxan	64,80	73,60
5	DMSO	59,03	73,00
6	acetonă	57,46	68,42
7	MeOH	55,51	72,63
8	NMP	54,29	71,14
9	DMF	53,24	71,28
10	EtOH	50,71	70,32

a) AcOH=acid acetic glacial, EtCOOH=acid propionic, DMSO=dimetilsulfoxid, MeOH = metanol, NMP = N-metil-2-pirolidonă, DMF = N,N'-dimetilformamidă, EtOH = etanol; *b)* condiții de reacție: 0,005 moli BCAH, 0,01 moli anilină, 20 ml solvent, agitare la temperatura camerei 24h, apoi precipitare în 50 ml apă și lăsat să stea la temperatura camerei încă 24h, fără agitare. Produșii s-au filtrat, s-au spălat cu cîte 50 ml apă și s-au uscat; *c)* condiții de reacție identice, dar amestecul de reacție s-a agitat inițial la 50°C timp de 5 min.

reacția de adiție a *n*-butilaminei la (II) se produce la temperatura camerei, temperaturile ridicate conducînd la 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxopiridazina (III).

Avînd în vedere structura simetrică, conjugată a BCAH (II) [7] și diferența dintre bazicitatea aminelor aromatice și alifatice [8], pare interesant să se studieze comportarea BCAH față de aminele aromatice primare. Pe această cale, s-a observat producerea unui nou proces de transamidare la temperatura camerei; la temperaturi ridicate, s-au produs și reacții de adiție și închidere a ciclurilor. Acest nou procedeu a fost utilizat pentru prepararea poli(aminomaleinimidelor) aromatice termostabile, dificil de obținut prin alte metode.

Rezultate experimentale

Reacția BCAH (II) cu anilina

Procesul de transamidare a BCAH cu anilina s-a efectuat în diferite condiții de reacție (tabelele 1—4), produsul fiind acidul N-fenilmaleamic (IV) (ecuația 1).

Tabelul 1 arată că randamentele în acidul (IV) cresc cu creșterea aciditățiii solventului, atunci cînd produsul de reacție este lăsat să cristalizeze în apă, timp de 24 h. Dacă reacția se efectuează în prezența unui catalizator acid, fără cristalizare în apă (tabelul 2) randamentele în produsul (IV) cresc în următoarea ordine: dioxan < EtOH < MeOH < H_2O. Încercările de obținere a produsului (IV) utilizînd ca solvenți: dioxanul, DMF, DMSO, NMP sau acetona, fără cristalizare în apă timp de 24 h, nu au avut succes (tabelul 1).

Tabelul 3 prezintă influența cantității de catalizator acid asupra reacției de transamidare, în DMF sau dioxan ca solvenți. Se observă că randamentul în produsul (IV) crește cu creșterea cantității de catalizator. Din tabelele 1 și 4 se constată o mărire a randamentului în (IV) cu temperatura, urmînd ordinea de aciditate a solventului: H_2O < EtCOOH < AcOH. Pe de altă parte, creșterea raportului molar anilină/BCAH are ca rezultat o scădere a randamentului în produsul (IV) (tabelul 5).

Dacă reacția se efectuează în anilină ca solvent, în prezența AcOH drept catalizator, la 100°C timp de 0,5 h, se obține acidul (α-aminofenil)-N-fenilsuccinamic (V) (tabelul 6, ecuația 1). În condiții de reacție similare, dar timp de 7 h, se produc trei procese: transamidare, adiție și ciclizare, conducînd la N,N'-difenilaspartimida (VI). Aceste reacții au loc și în alte condiții (tabelul 6).

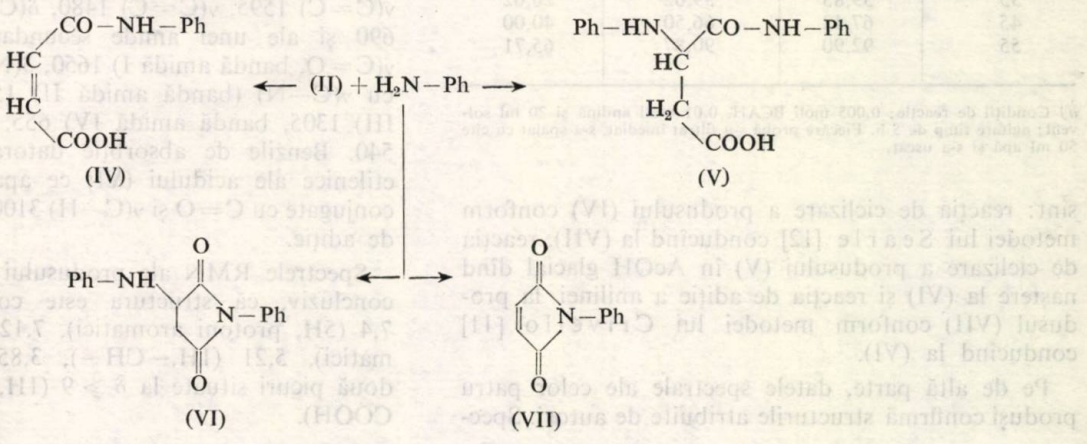
Atunci cînd reacția dintre BCAH și anilină se efectuează în xilen la reflux, în prezența PPA, se obțin doi produși, (VI) și (VII). Decantarea și evaporarea xilenului conduce la N-fenilmaleinimida (VII), iar precipitarea și neutralizarea PPA dă naștere la produsul (VI) (tabelul 6, ecuația 1).

Din aceste date rezultă că, temperaturile înalte și solvenții acizi favorizează reacția de adiție a anilinei și cea de închidere a ciclurilor imidice, după producerea transamidării.

Dovezi în favoarea structurilor (IV) — (VII)

Structurile (IV) — (VII) au fost confirmate prin analiză elementară și spectrală (IR, RMN), prin punctele de topire în amestec (mmp) și prin reacții chimice de recunoaștere a grupelor funcționale.

BCAH (II) prezintă test pozitiv față de soluțiile de clorură ferică, tipic pentru fenoli și enoli, însă produșii (IV) — (VII) dau o reacție negativă. Compusul (VII) dă o coloratie roșie în soluțiile 2% de KOH/EtOH tipică pentru maleinimide N-substituite [13]. Alte dovezi pentru structurile (IV), (VI) și (VII)



Tabelul 2

EFECTUL NATURII SOLVENTULUI ASUPRA REACȚIEI DE TRANSAMIDARE A BCAH (II) CU ANILINA, ÎN PREZENȚA UNUI CATALIZATOR ACID[a]

Probă	Solvent	η, %[b]	η, %[c]
1	dioxan	6,11	4,93
2	EtOH	11,58	10,14
3	MeOH	28,70	26,95
4	H_2O	98,52	96,87
5	EtCOOH	99,32	
6	AcOH	100,00	

a) Condiții de reacție: 0,005 moli BCAH, 0,01 moli anilină, 20 ml solvent și 5 ml catalizator acid; agitare 20 h la temperatura camerei, apoi precipitare în 50 ml apă. Produșii s-au filtrat imediat, s-au spălat cu cîte 50 ml apă și s-au uscat; *b)* catalizator: AcOH; *c)* catalizator: EtCOOH

Tabelul 3

EFECTUL CANTITĂȚII DE CATALIZATOR ACID (AcOH) ASUPRA REACȚIEI DE TRANSAMIDARE A BCAH (II) CU ANILINA[a]

Probă	Solvent: DMF		Solvent: dioxan	
	AcOH, ml	η, %	AcOH, ml	η, %
1	—	53,24	—	64,80
2	0,02	54,11	0,02	66,32
3	0,04	55,26	0,04	68,03
4	0,06	56,38	0,06	68,91
5	0,10	57,60	0,10	69,84
6	0,20	61,00	0,20	73,05
7	0,50	65,72	0,50	77,02
8	1,00	72,48	1,00	82,19
9	2,00	80,67	2,00	89,01
10	3,00	85,39	3,00	94,68
11	5,00	90,76	5,00	98,10

a) Condiții de reacție similare celor din tabelul 1[a].

Tabelul 4

EFECTUL TEMPERATURII DE REACȚIE ASUPRA PROCESULUI DE TRANSAMIDARE A BCAH (II) CU ANILINA[a]

Solvent:	AcOH	EtCOOH	H_2O
T, °C	η, %	η, %	η, %
25	29,26	28,37	17,45
35	39,85	39,02	26,62
45	67,42	66,50	40,00
55	92,90	90,87	65,71

a) Condiții de reacție: 0,005 moli BCAH, 0,01 moli anilină și 20 ml solvent; agitare timp de 5 h. Fiecare probă s-a filtrat imediat, s-a spălat cu cîte 50 ml apă și s-a uscat.

sînt: reacția de ciclizare a produsului (IV) conform metodei lui Searle [12] conducînd la (VII), reacția de ciclizare a produsului (V) în AcOH glacial dînd naștere la (VI) și reacția de adiție a anilinei la produsul (VII) conform metodei lui Crivello [11] conducînd la (VI).

Pe de altă parte, datele spectrale ale celor patru produși confirmă structurile atribuite de autori. Spec-

Tabelul 5

EFECTUL RAPORTULUI MOLAR ANILINĂ/BCAH ASUPRA REACȚIEI DE TRANSAMIDARE A BCAH CU ANILINA[a]

Probă	Anilină/BCAH	η, moli/l
1	1:1	0,225
2	1:0,5	0,120
3	1:0,25	0,075
4	1:0,125	0,047
5	1:0,0625	0,014
6	1:0,03125	0,005

a) Condiții de reacție: 20 ml AcOH, 0,01 moli anilină și BCAH; agitare la temperatura camerei timp de 20 h. Fiecare probă s-a filtrat imediat, s-a spălat cu cîte 50 ml apă și s-a uscat.

Tabelul 6

ALȚI PRODUȘI AI REACȚIEI DINTRE BCAH (II) ȘI ANILINĂ, ÎN DIFERITE CONDIȚII DE REACȚIE[a].

Probă	Solvent	Catalizator/ml	T, °C	t, h	η, %
(V)	anilină	AcOH/2	100	0,5	72,60
(VI)	anilină	AcOH/2	100	7,0	34,25
(VI)	PPA[b]	—	100	10,0	45,74
(VI)	DMF	—	145	6,0	36,18
(VI)	NMP	—	145	10,0	24,23
(VI)	AcOH	—	Reflux	4,0	47,09
(VI)[c]	xilen	PPA/2	Reflux	8,0	29,15
(VII)[c]	xilen	PPA/2	Reflux	8,0	48,42

a) Condiții de reacție: 0,005 moli BCAH, 0,01 moli anilină și 20 ml solvent. Produsul s-a precipitat în 50 ml apă, s-a filtrat, s-a spălat cu 50 ml apă și s-a uscat, cu excepția primelor și ultimelor două probe. În cazul primelor două probe, produșii s-au cristalizat prin răcire; pentru ultimele două probe, s-a lucrat conform punctului *c)*; *b)* PPA = acid polifosforic; *c)* decantarea și evaporarea xilenului a condus la (VII), iar precipitarea și neutralizarea PPA a condus la formarea produsului (VI).

trele în IR și RMN ale compușilor (IV) (VI) și (VII) sînt identice cu cele ale produșilor obținuți conform metodelor descrise în literatură [9, 11].

Spectrul în IR al compusului (V) prezintă benzi caracteristice, și anume, ale unui acid saturat (cm^{-1}) [11], ν(O—H) 3500, ν(O—H) 3300 — 2500 bandă lată, ν(C=O) 1690, δ(O—H) 940, δ(C=O) 686; ale unei amine secundare ν(N—H) 3350, ν(C—N) 1311; ale unui nucleu fenilic monosubstituit ν(C—H) 3060, ν(C=C) 1595, ν(C=C) 1480, δ(C—H) 750, δ(C—H) 690 și ale unei amide secundare ν(N—H) 3250, ν(C=O, bandă amidă I) 1650, δ(N—H) și combinații cu ν(C—N) (bandă amidă II) 1570, (bandă amidă III) 1305, bandă amidă IV) 655, (bandă amidă VI) 540. Benzile de absorbție datorate dublei legături etilenice ale acidului (VI) ce apar la δ(C—H) 855 conjugate cu C=O și ν(C—H) 3100 dispar prin reacția de adiție.

Spectrele RMN ale produsului (V) arată, în mod concluziv, că structura este corectă (δ, p.p.m.): 7,4 (5H, protoni aromatici), 7,12 (5H, protoni aromatici), 5,21 (1H, —CH—), 3,85 (2H, —CH_2—) și două picuri situate la $\delta > 9$ (1H, —NH—) și (1H, —COOH).

Tabelul 7

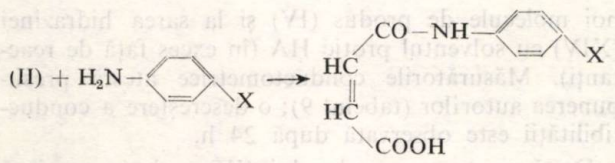
PRODUȘII DE TRANSAMIDARE AI BCAH (II) CU AMINELE AROMATICE PRIMARE, MONOFUNCȚIONALE[a].

Produs	X (ecuația 2)	η, %	P.t. °C	Analiza elementară, %	C	H	N	Bibliografie
(VIII a)	*p*-Br	92,32	203—204	Calculat	44,44	2,96	5,19	—
				Găsit	44,26	2,71	4,87	
(VIII b)	*p*-Cl	92,86	203—205	Calculat	53,23	3,55	6,21	[15]
				Găsit	53,05	3,42	5,98	
(VIII c)	*p*-CH_3	96,73	200—201	Calculat	64,39	5,37	6,83	[16]
				Găsit	64,27	5,30	6,75	
(VIII d)	*p*-OH	96,51	208—210	Calculat	57,97	4,35	6,76	[15]
				Găsit	57,70	4,18	6,53	
(VIII e)	*p*-COOH	41,42	202—203	Calculat	56,17	3,83	5,96	—
				Găsit	55,89	3,66	5,82	
(VIII f)	*p*-NO_2	32,65	209—211	Calculat	50,85	3,39	11,86	—
				Găsit	50,62	3,18	11,77	
(VIII g)	*m*-Br	91,14	199—200	Calculat	44,44	2,96	5,19	—
				Găsit	44,18	2,67	4,85	
(VIII h)	*m*-Cl	92,00	200—202	Calculat	53,23	3,55	6,21	—
				Găsit	53,11	3,39	5,92	
(VIII i)	*m*-I	80,46	191—193	Calculat	37,85	2,52	4,42	—
				Găsit	37,56	2,44	4,27	
(VIII j)	*m*-OH	95,72	190—193	Calculat	57,97	4,35	6,76	—
				Găsit	57,68	4,13	6,49	
(VIII k)	*m*-NO_2	53,65	207—209	Calculat	50,85	3,39	11,86	—
				Găsit	50,71	3,22	11,74	

a) Condiții de reacție: 0,005 moli BCAH (II), 0,01 moli amină aromatică și 25 ml AcOH; inițial, agitare la 50° timp de 5 min, apoi agitare la temperatura camerei timp de 20 h. Fiecare probă s-a filtrat, s-a spălat cu cîte 50 ml apă și s-a uscat corespunzător.

Reacția BCAH (II) cu aminele aromatice primare, monofuncționale

Reacția de transamidare a BCAH cu aminele aromatice primare, monofuncționale, diferit substituite, s-a efectuat în AcOH glacial (ecuația 2, tabelul 7). Structurile acizilor N-maleamici (VIII) au fost confirmate prin analiză elementară și spectrală (IR, RMN), prin mmp și prin reacții chimice.



(VIII) (2)

Produșii (VIII) prezintă test negativ față de soluțiile de clorură ferică, iar în condițiile reacțiilor de ciclodeshidratare, se ciclizează la maleinimidele corespunzătoare care dau test pozitiv față de soluțiile 2% de KOH/EtOH [13]. Reacțiile de ciclodeshidratare s-au efectuat conform metodei Searle [12].

Spectrele în IR ale compușilor (VIII) prezintă benzi caracteristice, și anume, ale unui acid α,β-nesaturat (cm^{-1}) ν(C—H) 3 100, ν(C=O) 1 690—1715, δ(OH) 950—895; ale unei amide secundare nesaturate ν(N—H) 3 255—3 280, banda amidă I 1600—1625, banda amidă II 1 535—1 550, banda amidă III 1 300—1 320 și ale unui nucleu aromatic disubstituit conform datelor din literatură [9,14].

Spectrele RMN ale produșilor (VIII) prezintă picuri ale protonilor vinilici și aromatici la δ 6,3—6,5 (cuartet) și respectiv, la 7,3—7,55, și două picuri la $\delta > 9$ p.p.m. (1 H, —NH— și 1 H, —COOH).

Acizii N-maleamici (VIII) s-au preparat și prin reacția anhidridei maleice cu anilinele corespunzătoare, conform unei modificări a metodei lui Searle [12] (tabelul 8). Proprietățile acestor compuși au fost identice cu cele ale produșilor obținuți din BCAH și aniline (ecuația 2).

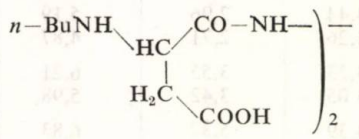
Tabelul 8

PRODUȘII DE REACȚIE AI ANHIDRIDEI MALEICE CU AMINELE AROMATICE PRIMARE, ÎN ACETONĂ

Produs	P.t., °C	Analiza elementară, % găsit C	H	N
(VIII a)	202—204	44,29	2,82	5,03
(VIII b)	203—205	53,17	3,50	6,09
(VIII c)	199—201	64,20	5,28	6,47
(VIII d)	209—210	57,81	4,22	6,59
(VIII e)	200—203	55,95	3,80	5,78
(VIII f)	208—210	50,74	3,36	11,69
(VIII g)	198—200	44,31	2,92	4,96
(VIII h)	199—201	53,09	3,54	6,04
(VIII i)	190—192	37,68	2,50	4,31
(VIII j)	192—193	57,73	4,29	6,53
(VIII k)	209—210	50,66	3,34	11,72

Interpretarea rezultatelor

S-a arătat [7] că BCAH prezintă o structură simetrică, conjugată, iar comportarea sa față de aminele alifatice și aromatice este complet diferită. Reacția dintre BCAH și n-butilamină conduce la produsul



(IX)

de adiție (IX) [7], însă procesul dintre BCAH și aminele aromatice primare, monofuncționale dă naștere la produșii de transamidare (IV) și (VIII). Acesta a fost un rezultat surprinzător deoarece BCAH (II) posedă două duble legături etilenice cu densitate mică de electroni [7].

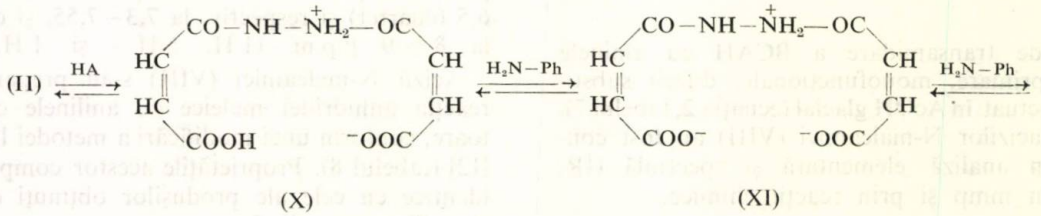
Rezultatele studiilor efectuate de autori asupra reacției dintre BCAH și aniline (ecuațiile 1 și 2; tabelele 1—7) au arătat că procesul de transamidare depinde de următorii factori; a) aciditatea mediului; b) timpul de reacție; c) natura solventului; d) bazicitatea aminelor aromatice; e) temperatura de reacție și f) raportul molar BCAH/amină. S-ar putea presupune că reacția se produce printr-un mecanism SN_2 prin dispersie de sarcină, asistat de solvent, asemănător reacției dintre azotatul de trimetilsulfoniu și trimetilamină care este încetinită de creșterea polarității solventului [17].

Având în vedere că legătura C—N poate fi scindată printr-un mecanism SN_2 numai atunci cînd atomul de azot poartă sarcină pozitivă, ca în cazul sărurilor cuaternare de amoniu [18], reacția de transamidare s-ar produce conform schemei (3).

În solventul protic, BCAH (II) ar suferi un proces de ionizare la (X), după cum reiese din datele din tabelul 9. În prezența anilinei, sarea (X) ar conduce la sarea (XI), soluția în apă arătînd o creștere a conductibilității de la 780 la 5 200 μS (tabelul 9). De fapt, BCAH este greu solubilă în apă [7]. Prin adăugarea anilinei, s-a obținut o soluție clară, soluție care a separat cristalii de acid (IV), după agitare timp de 70—75 min.

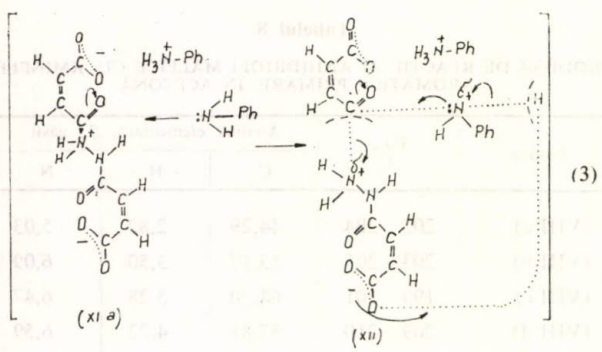
Ca urmare, configurația piramidală a atomului de azot se transformă într-una tetraedrică, din forma protonată, care ar fi de așteptat să favorizeze atacul nucleofil al celei de-a doua molecule de anilină, (XIa), iar BCAH și-ar modifica planaritatea [7]. Starea de tranziție (XII) printr-un mecanism concertat *implicînd* transfer de electroni însoțit de expulzarea protonului, dă naștere produsului de reacție (IV) (un amidoacid nesaturat, insolubil în mediul de reacție). Prezența intermediarului solubil (XIII) a fost confirmată prin reacția sa de condensare cu benzaldehida, după separarea produsului (IV). De altfel, (XIII) a fost semnalat ca intermediar în cadrul procesului de sinteză a BCAH și a fost pus în evidență printr-o reacție asemănătoare [1].

În continuare, 2-(3-carboxiacriloil)hidrazina (XIII) formează o sare solubilă (XIIIa). Acest fapt este susținut de valoarea conductibilității care rămîne constantă după 8 h (tabelul 9). Cel de-al doilea atac al anilinei poate avea loc de îndată ce apare hidrazina (XIII) în mediul de reacție, conducînd la



(X) (XI)

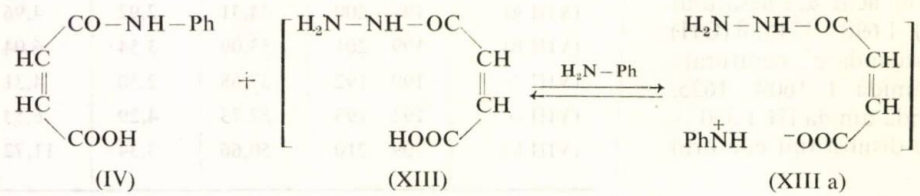
noi molecule de produs (IV) și la sarea hidrazinei (XIV) cu solventul protic HA (în exces față de reactanți). Măsurătorile conductometrice atestă presupunerea autorilor (tabelul 9); o descreștere a conductibilității este observată după 24 h.



(3)

După separarea produsului (IV), soluția prezintă test pozitiv față de soluțiile de $AgNO_3/NH_3$ tipic pentru hidrazină: precipitat negru sau oglindă, după 30 min.

În concluzie, reacția de transamidare a BCAH cu aminele aromatice implică, probabil, un mecanism în mai multe trepte. Este posibil ca această comportare să fie datorată structurii simetrice și conjugate a BCAH, conformației sale preferențiale Z (XIa)



(IV) (XIII) (XIII a) (XIV)

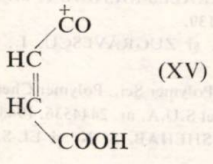
[7], bazicității aminelor aromatice și condițiilor de reacție. Existența speciilor ionice este susținută de măsurătorile conductometrice (tabelul 9).

Pe de altă parte, deoarece solventul are o bazicitate mai mică decît grupa ce se elimină, aceasta din urmă va accepta protonul, în starea de tranziție. C r a m și S a h y u n [20] au constatat o comportare similară în cadrul studiilor efectuate asupra reacțiilor de eliminare a derivaților 2-fenil-2-butilici.

Atunci cînd se utilizează AcOH sau EtCOOH drept solvenți, transamidarea se produce în suspensie, cu randamente înalte. Aceasta s-ar putea explica prin puterea de solvatare a solventului: cu cît puterea sa de solvatare este mai mică, cu atît mai mare este rolul perechii de ioni în formarea produsului de reacție, mediul acid ușurînd protonarea atomului de azot din (X), deci eliminarea din (XII).

Pe de altă parte, cu cît ionii apăruți în mediul de reacție sînt mai mici, cu atît perechile de ioni sînt mai stabile [21]. În cazul de față, perechile de ioni (XI) tind spre stabilizare prin eliminarea unor molecule mici, astfel ca (IV) și (XIV).

Solvenții aprotici dipolari au un efect nefavorabil datorită existenței formei iminolice a BCAH (II) într-un astfel de mediu [7].



(XV)

În cazul aminelor aromatice primare diferit substituite (tabelul 7), se pare că procesul de transamidare depinde de bazicitatea grupei NH_2, cele mai mici randamente fiind obținute pentru X = NO_2, COOH din (VIII). De altfel, a fost comunicată [22] o reacție de transamidare pentru procesul dintre diclormaleinimide și aminele primare. O reacție de transamidare ce conduce la (IV) producîndu-se prin cationul (XV) este îndoielnic, așa cum s-a dovedit pentru procesele de scindare ale BCAH (II) [7].

La temperaturi ridicate, are loc o reacție de adiție Michael a anilinei la dubla legătură etilenică de densitate mică de electroni din (IV), după producerea transamidării (tabelul 6). Acest proces este similar celui de adiție a anilinei la N-fenilmaleinimidă [11]. Dacă amestecul de reacție este menținut timp îndelungat la temperaturi ridicate (tabelul 6), se produce un al treilea proces, de închidere a ciclului imidic, probabil printr-un mecanism similar celui prezentat pentru maleinimidele N-substituite [23].

Datorită formării produsului (V) după 0,5 h (ecuația 1), se poate presupune că reacția de adiție are loc după producerea transamidării urmată de procesul de ciclizare. S-a obținut și N-fenilmaleinimida (VII) (tabelul 6), însă în condiții specifice.

Cînd reacția de transamidare s-a efectuat în DMF sau NMP la 120°C (tabelul 6), s-a reușit separarea și caracterizarea clorhidratului de hidrazină (prin mmp și prin testul pozitiv față de soluțiile de $AgNO_3$/NH_3). La 145°C, hidrazina s-a transformat în amoniac, care a fost pus în evidență prin testul pozitiv față de soluțiile Nessler și pe cale organoleptică.

Tabelul 9

VALORILE CONDUCTIBILITĂȚII PENTRU DIFERITE SISTEME, ÎN 25 ml SOLVENT

	Combinație (moli)	C, μS (după t h)
A.	Solvent: apa	
	BCAH (0,005)	780
	BCAH (0,005) + AcOH (0,00524)	850
	Anilină (0,01) + AcOH (0,01)	3 800
	Hidrazină (0,005)	125
	Hidrazină (0,005) + AcOH (0,00524)	7 700
	BCAH (0,005) + anilină (0,01)	5 200
		5 200 (8)
		4 200 (19)
		4 500 (24)
	BCAH (0,005) + anilină (0,01) + + AcOH (0,00524)	5 400
		5 400 (8)
		4 400 (19)
		4 700 (24)
B.	Solvent: DMF	
	Anilină (0,01)	2,07
	BCAH (0,005)	19,00
	Anilină (0,01) + AcOH (0,00524)	4,50
	BCAH (0,005) + AcOH (0,00524)	19,30
	BCAH (0,005) + anilină (0,01)	340,00
	BCAH (0,005) + anilină (0,01) + + AcOH (0,00524)	338,00

Conductibilitatea solvenților: $C_{apă}$ = 3,5 μS, C_{DMF} = 2,14 μS.

Din datele obținute asupra transamidării urmată de adiție a BCAH cu aminele aromatice primare, monofuncționale se desprinde concluzia că, probabil, procesul de transamidare are loc printr-un mecanism SN_2 prin dispersie de sarcină, asistat de solvent. Există posibilitatea ca treapta determinantă de viteză să fie ionizarea BCAH. Neîndoielnic totuși, datorită sistemului omogen sau heterogen în care se produce reacția, situația este mult mai complicată decît cea reprezentată prin ecuația (3). O extindere logică a cercetărilor în care sînt autorii angajați este studiul sistematic al aspectelor cinetice ale acestui nou proces de transamidare care poate fi considerat ca o reacție model pentru polimerii sintetici termostabili [24].

Probabil că reacția de transamidare se produce între BCAH și reactanți nucleofili care au aceeași putere bazică ca și a aminelor aromatice.

Partea experimentală

Punctele de topire s-au luat în capilare deschise utilizînd un aparat tip Gallenkamp. Microanalizele au fost efectuate folosind un aparat tip Carlo Erba Mod. 1102. Spectrele în infraroșu (IR) s-au înregistrat pe un spectrofotometru tip Unicam-SP-200, pe pastile de KBr. Spectrele RMN au fost înregistrate la 25°C cu ajutorul unui aparat tip Jeol-60 utilizînd $(CD_3)_2SO$

sau acidul trifluoracetic drept solvenți și tetrametilsilanul drept standard intern. Conductibilitățile au fost măsurate cu ajutorul unui aparat tip CDM-2d Radiometer Copenhagen echipată cu o celulă tip Radiometer CDC-114.

Aminele aromatice primare, monofuncționale și solvenții s-au purificat și uscat prin metode uzuale exact înainte de utilizare. Apa s-a redistilat în vase de sticlă.

1,2-Bis(3-carboxiacriloil)hidrazina (BCAH) (II) a fost sintetizată prin metoda elaborată de H e d a y a și colab. [3]; p.t. 182—184°C (lit.[3] 183—184°C). Anal. Calculat pentru $C_8H_8N_2O_6$: C, 42,11; H, 3,53; N, 12,28. Găsit: C, 41,89; H, 3,52; N, 12,12. Datele spectrale (IR și RMN) au fost identice cu cele descrise în literatură [7].

Acidul N-fenilmaleamic (IV) a rezultat prin reacția BCAH cu anilina în diferite condiții de reacție (tabelele 1—5). Anal. Calculat pentru $C_{10}H_9NO_3$: C, 62,82; H, 4,74; N, 7,33. Găsit: C, 62,78; H, 4,73; N, 7,26. Spectrele în IR și RMN au fost similare cu cele ale unui acid preparat conform metodei lui B a r r a l e s-R i e n d a [9].

Acidul (α-aminofenil)-N-fenilsuccinamic (V) s-a obținut în condițiile de reacție prezentate în tabelul 6; p.t. 229—231°C. Anal. Calculat pentru $C_{16}H_{16}N_2O_3$: C, 67,59; H, 5,67; N, 9,85. Găsit: C, 67,21; H, 5,48; N, 958.

N,N'-Difenilaspartimida (VI) a rezultat prin reacția BCAH (II) cu anilina, în diferite condiții de reacție (tabelul 6); p.t. 212—215°C (lit. [10] 213—215°C]. Anal. Calculat pentru $C_{16}H_{14}N_2O_2$: C, 72,17; H 5,30; N,10,52. Găsit: C, 72,08; H, 5,28; N, 10,36. Datele spectrale ale acestui produs au fost identice cu cele ale imidei preparate prin metoda lui C r i v e l l o [11].

N-Fenilmaleinimida (VII) a rezultat în condiții specifice (tabelul 6); p.t. 89—91°C (lit. [9] 90°C). Anal. Calculat pentru $C_{10}H_7NO_2$: C, 69,36; H, 4,07; N, 8,09. Găsit: C, 69,15; H, 4,04; N, 7,88. Spectrele în IR și RMN au fost similare cu ale imidei sintetizate conform datelor din literatură [9].

Acizii N-maleamici (VIII) s-au obținut prin reacția de transamidare a BCAH cu anilinele, în AcOH glacial (tabelul 7). Spectrele în IR și RMN ale produșilor (VIII) au prezentat semnale similare compușilor preparați din anhidridă maleică și amine, în acetonă [12]. Tabelul 8 redă cîteva caracteristici ale acizilor N-maleamici obținuți conform metodei lui S e a r l e [12].

Bibliografie

1. FEUER, H., WHITE, E. H. și WYMAN, J. E., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 3790.
2. FEUER, H. și RUBINSTEIN, H., ibid., **80**, 1958, p. 5873.
3. HEDAYA, E., HINMAN, R. L. și TEODOROPULOS, S., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 1311.
4. GODIN, J. și LE BERRE, A., Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 4210.
5. RUBINSTEIN, H., SKARBEK, J. E. și FEUER, H., J. Org. Chem. **36**, 1971, p. 3372.
6. RUBINSTEIN, H., PARNAROUSKIS, M. și FEUER, H., ibid. **38**, 1973, p. 2167.
7. GHERASIM, M. G. și ZUGRĂVESCU, I., Rev., Chimie. București, **35**, nr. 1, 1984, p. 24.
   GHERASIM, M. G., ZUGRĂVESCU, I. și PECINCU, S., Rev Chimie **35**, nr, 3 1984, p. 212.
8. PATAI, S., „The Chemistry of the Amino Group", Int. Publ., John Wiley Sons, New York, 1968, p. 178.
9. RAMOS, J. G., BARRALES-RIENDA, J. M. și CHAVES, M. S., An. Quim., **73**, 1977, p. 139.
10. GHERASIM, M. G. și ZUGRĂVESCU, I., Europ. Polymer J., **14**, 1978, p. 985.
11. CRIVELLO, J. V., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 1973, p. 1185.
12. SEARLE, N. E., Brevet S.U.A. nr. 2444536, 1948; C.A., **42**, 1948, p. 7340.
13. BARAKAT, M. E., SHEHAB, S. K. și EL-SADE, M. M., J. Chem. Soc., 1957, p. 4133.
14. GRASSELLI, J. G., „Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", Standard Oil Co., (Ohio), Research and Eng. Dept., Cleveland, Ohio, 1977, p. A-40.
15. BOUCHELE, A., CARRAZ, G., REVEL, A. M. și DODU, J., Bull, Soc. Chem. France, 1960, p. 500.
16. LIWSCHITZ, Y., PFEFFERMANN, Y. E. și LAPIDOTH, Y., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 3069.
17. HUGHES, E. D. și WITTINGHAM, D. J., J. Chem. Soc., 1960, p. 806.
18. SMITH, P. A., „Open-Chain Nitrogen Compounds", Benjamin, W. A., Inc., N.Y., Amsterdam, 1965.
19. ALBERT, F. și GREFF, C., „Analiza compușilor organici", Ed. Tehnică, București, 1962.
20. CRAM, D. J. și SAHYUN, M. R. V., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 1257.
21. CRAUS, C. A., J. Chem. Ed., **35**, 1958, p. 324.
22. ODA, R., HAYASHI, Y. și TAKARI, T., Tetrahedron, **24**, 1968, p. 4051.
23. GHERASIM, M. G. și ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chimie. București. **32**, nr. 11, 1981, p. 1047.
24. GHERASIM, M. G. și ZUGRĂVESCU, I., Europ. Polymer J., sub tipar.

Intrat în redacție: 5.X·1981

NICOLAE VOICULESCU
MIHAELA SPIRATOS

Reactivitatea silicatului de etil față de unele oxime

C.Z.: 547.574.2:543.06

S-au sintetizat combinații plecînd de la salicilaldoximă, benzoinoximă, dimetilglioximă, difenilglioximă și ortosilicat de etil. Combinațiile obținute au fost caracterizate cu ajutorul analizei elementare, spectrale, termogravimetrice și a măsurătorilor electrice.

Some combinations were synthesized starting from salicylaldoxime, benzoinoxime, dimethylglioxime, diphenylglioxime and ethyl-o-silicate. The combinations obtained were characterized by means of elementary spectral, thermogravimetr.cal and electrical measurements

Были синтезированы соединения на основе силициальдоксима, бензоиноксима, диметилглиоксима, дифенилглиоксима и этилортосиликата. Полученные соединения были анализированы с помощью элементарного, спектрального и термогравиметрического анализов, а также электрическими измерениями.

Dintre orto- și poliesterii acidului silicic, ortosilicatului de etil, $Si(OC_2H_5)_4$, i s-a acordat o atenție deosebită, datorită ușurinței cu care se prepară la scară industrială [1, 2].

Deși combinațiile cu grupe $Si-OC_2H_5$ pot constitui materiale de plecare la obținerea unor combinații silicoorganice, prin metoda Grignard, interesul manifestat față de reactivitatea sa cu diverse combinații organice și anorganice este însă redus. Cele cîteva lucrări legate de comportarea silicatului de etil se referă la reactivitatea acestuia față de esteri [3], compuși anorganici în mediu de acid acetic [4], reacția cu $LiAlH_4$ [5], BBr_3 [6], benzen [7], derivați organomagnezieni [8], PCl_3 [9—11], P_2O_5 [12], ș.a.

În literatură sînt semnalate și cîteva brevete legate de utilizarea unor oxime ale siliciului [13—16], folosite ca agenți de vulcanizare în industria cauciucului siliconic.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute în urma studiilor efectuate asupra reactivității ortosilicatului de etil față de salicilaldoximă, benzoinoximă, dimetilglioximă și difenilglioximă.

Partea experimentală

Ortosilicatul de etil a fost preparat după un procedeu propriu [17]; oximele au fost obținute de la firma CHINOIN — Budapesta și purificate înainte de utilizare.

Alcoolul etilic, eterul etilic, hexanul și piridina au fost anhidrizate după metode cunoscute.

Reacția dintre oxime și ortosilicatul de etil s-a efectuat în vase Schlenk, în atmosferă de azot uscat.

Produsele rezultate din reacția dintre salicilaldoximă și ortosilicat de etil, în alcool etilic anhidru, au fost prezentate anterior [13].

Reacția dintre difenilglioximă, dimetilglioximă, benzoinoximă și ortosilicat de etil nu are loc în prezență de alcool etilic.

Experiențele efectuate în absența alcoolului etilic s-au realizat cu exces de ortosilicat de etil; după adăugarea reactanților în vasul Schlenk, acesta s-a încălzit la reflux un număr variabil de ore, de la 60 la 100 ore. Modificările observate în timpul încălzirii sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Oxima	Cantitatea, moli	$Si(OC_2H_5)_4$, moli	Durata de încălzire, h	Aspect
Salicil-aldoximă	2	1,2	83	după 30 min, galben intens, solvit total
Benzoin-oximă	2	1,2	83	după 30 min, galben deschis, solvit total
Dimetil-glioximă	2	1,2	83	după 480 min. galben deschis, solvit parțial
Difenil-glioximă	2	1,2	83	după 480 min. slab gălbui, solvit parțial

Dr. chim. NICOLAE VOICULESCU și chim. MIHAELA SPIRATOS, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

Tabelul 2

ANALIZA ELEMENTARĂ ŞI CARACTERISTICILE ELECTRICE ALE COMPUŞILOR STUDIAŢI

Oxima	Formula	C, %		H, %		Si, %		σ, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	E_A, eV
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
Salicilaldoximă	$C_{14}H_{10}O_4N_2Si$	56,37	55,73	3,35	3,24	9,39	10,08	$0,5\ 10^{-12}$	0,19
Benzoinoximă	$C_{28}H_{22}O_4N_2Si$	70,29	69,33	4,60	4,35	5,85	6,53	$2,9\ 10^{-12}$	0,15
Dimetilglioximă	$C_8H_{12}O_4N_4Si$	37,50	36,92	4,68	4,32	10,93	11,87	$3,5\ 10^{-13}$	0,25
Difenilglioximă	$C_{28}H_{20}O_4H_4Si$	66,66	65,97	3,96	3,76	5,55	6,42	$0,9\ 10^{-12}$	0,11

După încălzire, pentru definitivarea reacţiei, probele au fost supuse unui tratament termic, la presiune redusă, spălate de cîteva ori cu eter şi uscate. Precipitatele obţinute au fost dizolvate în piridină şi reprecipitate cu *n*-hexan.

Analizele chimice efectuate pe produsele solide sînt prezentate în tabelul 2 şi corespund unor combinaţii în care toate grupele etoxil din ortosilicatul de etil sînt înlocuite.

Spectrele de absorbţie în IR, în domeniul 3 600—650 cm^{-1}, au fost înregistrate cu un spectrofotometru Perkin-Elmer, model 577, pe pastile de KBr.

Prezenţa sau absenţa grupărilor $-OC_2H_5$ în combinaţiile sintetizate, a fost pusă în evidenţă cu un spectrometru RMN-Jeol JMN — 60 HL, la temperatura camerei.

Termogramele au fost înregistrate cu un derivatograf MOM — Budapest, tip Paulik—Paulik—Erdey, în aer, cu o viteză de încălzire de 9°C/min.

Măsurătorile electrice au fost efectuate pe pastile cu diametrul de 13 mm şi grosimea de 0,5 mm, la o tensiune de 100 V şi temperaturi cuprinse între 5 şi 77,8°C.

Energiile de activare au fost determinate din curba variaţiei conductibilităţii electrice cu temperatura.

Rezultate şi discuţii

Tendinţa oximelor de a forma combinaţii coordinative cu ortosilicatul de etil se explică prin prezenţa perechilor de electroni neparticipanţi de la atomul de azot şi oxigen, care conferă oximelor caracter donor de electroni şi prezenţei orbitalilor 3d vacanţi ai siliciului, care permit cu uşurinţă formarea unor legături coordinative.

Studiile efectuate au scos în evidenţă o capacitate de coordinare neaşteptat de mică la alcoxisilani, fapt pus pe seama efectelor sterice exercitate de grupele etoxil şi legăturilor dative $p_\pi - d_\pi$ dintre siliciu şi oxigen din moleculele de ester [18—20].

Analizele efectuate pe produsele solide obţinute indică înlocuirea integrală a grupelor etoxil. Produsele obţinute se prezintă sub formă de pulberi solide, de culoare gălbuie, insolubile în apă, solubile în piridină şi dimetilsulfoxid; acizii şi bazele distrug combinaţiile obţinute.

Rezultatele obţinute la analiza termică diferenţială indică o stabilitate termică foarte bună pentru derivatul obţinut din salicilaldoximă şi ortosilicat de etil, acesta neprezentînd nici un fel de modificări în spectru în IR după ce a fost încălzit la 375°C. La ceilalţi compuşi se observă modificări începînd cu temperatura de 200°C.

Din înregistrarea spectrelor de absorbţie în IR se observă apariţia unei benzi largi la 920—980 cm^{-1}, în cazul derivatului salicilaldoximei, caracteristică vibraţiei de valenţă a grupei $\equiv Si-O-Ph$ şi deplasarea benzilor caracteristice legăturilor CH=N spre lungimi de undă mai mari, în cazul celorlalte oxime, ca urmare a formării legăturilor $\equiv Si-O-N=CH-$. Se constată de asemenea dispariţia benzilor caracteristice vibraţiilor de valenţă a legăturilor $\equiv Si-OC_2H_5$ şi OH, fapt confirmat şi de spectrele RMN.

Valorile conductibilităţii electrice şi ale energiei de activare sînt prezentate în tabelul 2 şi confirmă că combinaţiile obţinute se înscriu în clasa semiconductorilor organici.

Bibliografie

1. DEARING, A. W. şi REID, E. E., J. Amer. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 3058.
2. VORONKOV, M. G. şi GOLGOV, B. N., Zhur. priklad. Khim., **24**, 1951, p. 93.
3. BEBLIJAKOVA, Z. V., POMERANTSEVA, M. V. şi GOLUBTSOV, C. A., Zhur. Obshchei Khim., **41**, (III) 1971, p. 2468.
4. KIRICENKO, E. A., Tr. Mosk. Khim. Technolog. Inst., **67**, 1970, p. 184.
5. IRJNEC, S. şi BAZANT, V., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1961, p. 1815.
6. WIBERG, E., Z. Naturforsch., **8b**, 1953, p. 608.
7. TRONOV, B. I. şi PETROVA, A. M., Zhur. Obshehei Khim., **23**, 1953, p. 1019.
8. LARSSON, E., Kg. Fysiograph. Sallskap i Lund, Hand **63**, nr. 12, 1952, p. 8.
9. ARBUZOV, B. A. şi BOGONOSTEVA, N. P., Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. **8**, 1953, p. 84.
10. RYSZARD, P. şi RADECKI, A., Roczniki Chem., **39**, nr 7/8, 1965. p. 969.
11. PIEKOS, R. şi RADECKI, A., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, nr. 12, 1965, p. 2589.
12. KRESHKOV, A. P., Zhur. priklad. Khim., **30**, 1955, p. 1416.
13. VOICULESCU, N. şi SPIRATOS, M., Brevet R.S.R. nr. 68878, 1979.
14. * * * Brevet Japonia, 79, 34363; C.A. **91**, 1979, 108871c.
15. MULLER, H. şi SCHMIDT, E., Brevet R.F.G. nr. 2719008, 1979.
16. MULLER, H. şi SCHMIDT, E., Chem. Ber., **94**, 1961, p. 1943.
17. VOICULESCU, N., SPIRATOS, M. şi DOMINTE, L., Brevet R.S.R., nr. 68724, 1979.
18. VORONKOV, M. G. şi DIETSCH, A. I., Izvest. Akad. Nauk Lattv. S.S.S.R., Himia Ser., 1963, p. 417.
19. DEITSCH, A. I. şi VORONKOV, M. G., Izvest. Akad. Nauk Lattv. S.S.S.R., Himia Ser., 1963, p. 431.
20. VORONKOV, M. G. şi DIETSCH, A. I., J. prakt. Chem., **22**, 1963, p. 214.

Intrat în redacţie 12.I.1983

AURELIAN CĂLUȘARU
CONSTANTIN VOLANSCHI

Expresia matematică nenumerică a structurii și a reacțiilor chimice

I. Reprezentarea matriceală a structurilor chimice și algoritmi pentru calculatoare

C.Z.: 541.6: 681.3

Formulele chimice de structură pot fi exprimate sub formă de matrice, în care fiecare linie sau coloană de ordinul i corespunde atomului A_i. Pentru o moleculă cu n atomi, corespunde o matrice pătrată $n \times n$. Elementele nediagonale indică numărul de legături covalente între atomii $A_i - A_j$, iar elementele diagonale, numărul electronilor de valență neparticipanți la legăturile chimice. Avantajul formei matriceale a structurilor chimice constă în posibilitatea prelucrării lor în calculator, permițînd, în acest fel, utilizarea inteligenței artificiale pentru rezolvarea problemelor intrinseci ale chimiei. Se descrie, în continuare, algoritmul lui Morgan folosit la Chemical Abstracts Service, dezvoltarea ulterioară a acestui algoritm, precum și alternativele posibile.

Structural chemical formula can be expressed in matrix form, in which each line or column of the i order corresponds to the A_i atom. For a molecule with n atoms, a square matrix $n \times n$ is obtained. The nondiagonal entrees indicate the number of the covalent bonds between the atoms A_i—A_j and the diagonal entrees show the number of the valence electrons, nonparticipating in the chemical bonds. The advantage of the matrix form for the chemical structures consists in the possibility of the computer work, allowing in this way the use of the artificial intelligence to find solutions for the intrinsic problems of chemistry. The Morgan algorithm, which is used by Chemical Abstract Service, the development of this algorithm and the possible alternatives are described afterwards.

Структурные химические формулы могут выражаться в виде матрицы, где каждый ряд или графа i-го порядка соответствует атому A_i. Молекуле с n атомами соответствует квадратная матрица $n \times n$. Недиагональные элементы показывают число ковалентных связей между атомами A_i—A_j, а диагональные элементы — число валентных электронов, неучаствующих в образовании химических связей. Преимущество матричной формы химических структур состоит в возможности обработки их на калькуляторе. Далее описывается алгоритм Моргана, применяемый в Кемикал Абстрактс Сервис, дальнейшее развитие этого алгоритма и возможные альтернативы.

Problema ridicată de folosirea calculatoarelor în documentația chimică a fost găsirea unui procedeu de a introduce structurile moleculare în memoria calculatorului. Proiecțiile moleculelor într-un plan au ca echivalent matematic cel mai apropiat grafurile. Acestea pot fi descrise cu ajutorul matricelor. Există deci principial posibilitatea de a trata molecula ca un graf, iar matricea care-i corespunde poate fi introdusă prin procedeele deja cunoscute în memoria calculatorului.

O altă problemă implicată de folosirea calculatoarelor în documentația chimică a fost să se determine în ce măsură o structură particulară a fost păstrată în memoria mașinii de calcul. Pentru aceasta era necesar să se atribuie fiecărei structuri chimice un marcaj unic de identificare. S-a înțeles chiar de la început că din punct de vedere practic era necesar un procedeu operabil și s-a renunțat la utopia unui set complet de metode de calculator și programe care să manipuleze în mod automat toate substanțele chimice.

O folosire deductiv-rațională a calculatoarelor în chimie este condiționată atît de posibilitatea conversiei formulelor chimice în entități matematice, cît și de transformarea acestor entități prin operații matematice care să simuleze în mod univoc reacțiile chimice [1].

În cele ce urmează se arată modul de conversie a unei formule chimice într-o matrice care conține întreaga informație din formula chimică, atît asupra legăturilor între atomi, cît și a numărului și apartenenței electronilor neparticipanți. În acest fel formulele chimice devin simboluri caracteristice pentru limbajul matematic, cu ajutorul cărora se pot folosi calitățile intrinseci ale calculatoarelor de a efectua operații cu matrice, impunînd doar reguli de selecție ce derivă din structura moleculară și din stoechiometria reacțiilor chimice. Se descriu de asemenea algoritmii folosiți în recunoașterea unei structuri chimice stocate în memoria calculatorului.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.
Chim. CONSTANTIN VOLANSCHI, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.

1. Matrice pentru structuri chimice

Ca şi în cazul formulelor obişnuite de structură, în reprezentarea matriceală a formulelor de structură chimice, atomul este considerat ca fiind format din două părţi:

(1) nucleul şi electronii orbitalilor interiori care formează centrul atomic;

(2) electronii orbitalilor exteriori sau electronii de valenţă.

În formularea curentă structura moleculară este reprezentată prin legături covalente ale centrelor atomice, notate prin simboluri arbitrare (simbolurile elementelor), precum şi prin numărul şi poziţia electronilor de valenţă care nu participă la legături.

a. *Matrice de adiacenţă*

Folosirea matricelor de adiacenţă pentru reprezentarea structurilor chimice îşi are originea în teoria grafurilor aplicată în chimie. Pentru aceasta se construieşte pentru o moleculă cu n atomi o matrice pătrată $n \cdot n$, în care fiecărei linii şi fiecărei coloane de ordinul i îi corespunde atomul A_i din moleculă. Într-o astfel de matrice se indică dacă doi sau mai mulţi atomi sînt sau nu legaţi covalent între ei. Elementele diagonale sînt totdeauna elemente nule, iar elementele nediagonale indică prin 1 existenţa uneia sau mai multor legături covalente şi prin zero absenţa legăturilor. Într-o formulare de tip matrice de adiacenţă, structurile asemănătoare pot avea matrice de adiacenţă identice. Astfel apa şi acidul cianhidric nu se deosebesc în forma matricelor de adiacenţă, în cazul unor numerotări anumite a atomilor din moleculă şi a neindexării liniilor sau coloanelor matricei:

$$H^1 - C^2 \equiv N:^3$$

$$J(H_2O) = \begin{array}{c} \begin{matrix} H & O & H \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} \qquad J(HCN) = \begin{array}{c} \begin{matrix} H & C & N \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \begin{matrix} H \\ C \\ N \end{matrix}$$

Pentru numerotări diferite ale atomilor în moleculă, adică o permutare a ordinei în care ei corespund liniilor şi coloanelor matricei, se obţin matrice izomorfe, adică matrice care se pot transforma una în cealaltă printr-o permutare P a liniilor, urmată de aceeaşi permutare P a coloanelor. În fond matricea de adiacenţă este asociată grafului legăturilor covalente. Astfel în cazul formaldehidei acest graf este de forma prezentată în figura 1, iar matricea asociată este:

$$J(H_2CO) = \begin{array}{c} \begin{matrix} H & C & H & O \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \begin{matrix} H \\ C \\ H \\ O \end{matrix}$$

Rezultă că din punctul de vedere al legăturii dintre structură şi simbolul matematic reprezentat de matrice, cantitatea de informaţie este redusă.

Aceste matrice sînt pătrate $n \cdot n$, iar atît linia, cît şi coloana de ordinul i corespund atomului A_i; matricele sînt de asemenea simetrice, deoarece există o echivalenţă a legăturii în ambele sensuri: $A_i - A_j$ şi $A_j - A_i$; deci $b_{ij} = b_{ji}$.

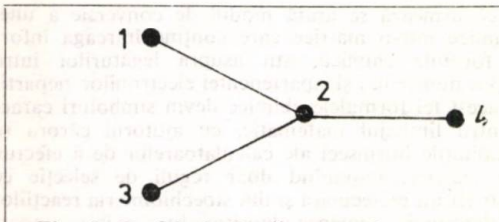


Fig. 1. Graful legăturilor covalente, corespunzător moleculei de formaldehidă.

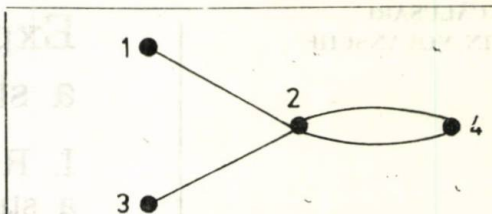


Fig. 2. Multigraful corespunzător moleculei de formaldehidă.

b. *Matrice de conexiune*

O altă formă de exprimare a formulelor chimice este aceea cunoscută sub denumirea de matrice de conexiune. În această variantă elementele diagonale sînt ocupate de simbolul chimic obişnuit al elementului sau de elemente nule; elementele nediagonale indică nu numai existenţa dar şi numărul efectiv al legăturilor covalente între doi atomi. În acest mod de reprezentare apa şi acidul cianhidric sînt reprezentate prin matrice neizomorfe, chiar dacă elementele diagonale sînt notate cu zero:

$$H^1 - C^2 = H:^3$$

$$C(H_2O) = \begin{pmatrix} H & 1 & 0 \\ 1 & O & 1 \\ 0 & 1 & H \end{pmatrix} \qquad C(HCN) = \begin{pmatrix} H & 1 & 0 \\ 1 & C & 3 \\ 0 & 3 & N \end{pmatrix}$$

Matricea de conexiune reprezintă ceea ce se numeşte un multigraf care cuprinde ordinile legăturilor covalente. În cazul formaldehidei acest multigraf este reprezentat în figura 2.

Matricea corespunzătoare acestui multigraf este următoarea:

$$C(H_2O) = \begin{pmatrix} H & 1 & 0 & 0 \\ 1 & C & 1 & 2 \\ 0 & 1 & H & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Din cele trei exemple rezultă că matricea de conexiune conţine un plus de informaţie prin aceea că suma elementelor liniei sau coloanei de ordinul i arată numărul de dublete de electroni cu care atomul considerat participă în legăturile chimice. Dacă elementele diagonale sînt notate cu zero, există relaţia:

$$s_i = \sum_{j=1}^{n} b_{ij} = \sum_{j=1}^{n} b_{ji}$$

c. *Matrice BE**

O informaţie mai bogată este inclusă, aşa cum s-a propus în [2], în matricea BE (legături şi electroni neparticipanţi) a unui set de n atomi $A = A_1, A_2 \ldots, A_n$ ce constituie molecula. Şi în acest caz este vorba de o matrice n·n ale cărei linii şi coloane de ordinul i corespund centrului atomic A_i. Elementele nediagonale se construiesc la fel ca în cazul matricei de conexiune, arătînd ordinul formal de legătură de la A_i la A_j, care este acelaşi de la A_j la A_i. Sînt îndeplinite şi în acest caz condiţiile: $b_{ij} = b_{ji}$ şi $\sum_{j=1}^{n} b_{ij} = \sum_{j=1}^{n} b_{ji}$. Dar, spre deosebire de matricele de conexiune, în matricele BE elementele diagonale nu mai sînt ocupate de simbolurile atomice sau de elemente nule, ci de numărul electronilor neparticipanţi în legăturile interatomice. Dacă se ţine seamă de regula octetului, rezultă că pentru moleculele cu straturi de valenţă închise şi electroni cu spini împerechiaţi toate elementele diagonale sînt pare.

* Bond and Electron Matrices

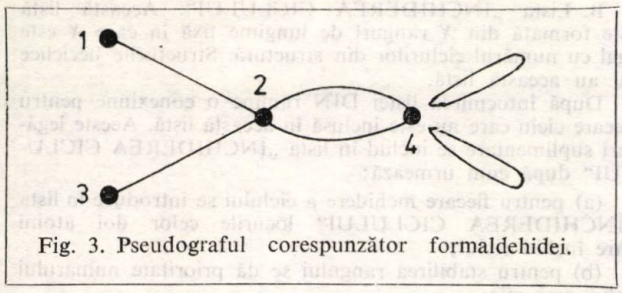


Fig. 3. Pseudograful corespunzător formaldehidei.

Matricele BE, sau B, ale formelor nitrilică şi izonitrilică ale acidului cianhidric nu sînt în acest caz identice şi nici izomorfe [2]:

$$H^1 - C^2 = N^3$$

$$B(HCN) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} H^1 \\ C^2 \\ N^3 \end{matrix}$$

$$H^1 - N^{3+} = C^{2-}$$

$$B(HNC) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} H^1 \\ C^2 \\ N^3 \end{matrix}$$

Elementele diagonale nule arată faptul că elementul b_{ii} la care se referă nu are electroni neparticipanţi. Elementul diagonal $b_{33} = 2$ în cazul formei nitrilice arată că atomul de azot are doi electroni neparticipanţi, iar $b_{22} = 2$ în cazul formei izonitrilice arată doi electroni neparticipanţi la atomul de carbon. Elementele nediagonale $b_{12} = b_{21} = 1$ corespund legăturii $H^1 - C^2$, la fel $b_{13} = b_{31} = 1$ corespund legăturii $H^1 - N^3$.

Matricea BE reprezintă ceea ce se numeşte un pseudograf. În cazul formaldehidei acest pseudograf este reprezentat în figura 3.

Matricea corespunzătoare pseudografului din figura 3 are forma:

$$B(H_2CO) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{matrix} H^1 \\ C^2 \\ H^3 \\ O^4 \end{matrix}$$

Surplusul de informaţie pe care-l conţin matricele BE rezultă din faptul că se respectă regula numărului maxim de electroni de valenţă ce se pot grupa în jurul unui atom (2 pentru hidrogen şi 8 pentru ceilalţi atomi) şi cuprind numărul total al electronilor de valenţă ce corespund moleculei considerate. În această situaţie se poate deduce şi sarcina formală a elementului din moleculă.

Regula octetului (respectiv dublet în cazul hidrogenului) rezultă din suma „încrucişată" $\hat{s}_i$:

$$\hat{s}_i = 2s_i - b_{ii} = \begin{matrix} 2 \nearrow \\ \searrow 8 \end{matrix}$$

în care s_i este suma elementelor liniei sau coloanei de ordinul i, iar b_{ii} este elementul diagonal. Numărul tuturor electronilor de valenţă din moleculă este suma tuturor elementelor matricei:

$$S = \Sigma\ 2\ s_i = \Sigma\ b_{ij}$$

Sarcina formală a atomului A_i rezultă din suma elementelor liniei sau coloanei din care se scade numărul electronilor de valenţă e_i din atomul neutru considerat:

$$\hat{e}_i = \Sigma\ b_{ij} - e_i$$

Astfel, în cazul formei izonitrilice a acidului cianhidric pentru linia sau coloana a doua (atomul de carbon) rezultă:

$$\hat{e}_2 = 2 + 3 - 4 = 1$$

Existenţa la acest atom a unui electron în plus îi conferă o sarcină negativă.

În mod analog pentru linia sau coloana a treia (atomul de azot) se obţine:

$$\hat{e}_3 = 1 + 3 - 5 = -1$$

Deficitul de 1 electron conferă atomului de azot o sarcină pozitivă.

2. Simetrie topologică şi conectivitate canonică

Matricea de constituţie, care reprezintă un graf corespunzător conectivităţii atomilor în moleculă, are o formă ce depinde de linia, respectiv coloana atribuită unui atom, adică de modul de numerotare al atomilor ales arbitrar. Există deci atîtea matrice cîte posibilităţi de numerotare pot fi adoptate pentru atomii din moleculă, dar toate aceste matrice sînt izomorfe, adică pot fi transformate una în alta prin permutarea liniilor şi coloanelor. Problema pe care o pune izomorfismul grafurilor şi matricelor este din punctul de vedere al calculului găsirea unui algoritm eficient cu ajutorul căruia să se poată stabili echivalenţa topologică a atomilor şi legăturilor dintre ei [3]. Pentru stabilirea izomorfismului grafurilor, algoritmii cunoscuţi sînt de tipul cel mai nefavorabil al complexităţii şi timpului necesar efectuării algoritmului, implicînd necesitatea efectuării unui număr prohibitiv de trepte de calcul în rezolvarea problemei de dimensiune dată [4]. În cazul izomorfismului matricelor de constituţie complexitatea problemei poate depinde factorial de dimensiunea matricei. În acest caz numărul de operaţii cerute de algoritm poate depinde printr-o funcţie exponenţială de dimensiunea matricei. Acestea sînt tipurile cele mai rele de algoritmi, care devin repede ineficienţi cu creşterea dimensiunii matricei [5]. S-au dat soluţii parţiale asupra cărora diferiţi autori au exprimat păreri optimiste [6], totuşi pînă acum nu s-a găsit un algoritm satisfăcător pentru a soluţiona problema izomorfismului grafurilor [3, 4, 7] pornind de la o bază justificată teoretic. Algoritmul de bază care a servit ca punct de plecare al lucrărilor citate este acela propus de M o r g a n [8] pentru Chemical Abstracts Service, care şi-a dovedit eficienţa şi economicitatea pe o perioadă lungă şi pe un număr foarte mare de compuşi chimici. În cele ce urmează se redă procedeul elaborat de Morgan pentru păstrarea şi manipularea structurilor chimice în calculator la Chemical Abstracts Service. Se va arăta în cele din urmă că noţiunea de conectivitate, introdusă de Morgan, îşi are corespondentul în numărul minim de drumuri de la un nod la nodurile vecine considerate într-un graf determinat, care se poate determina din matricea de adiacenţă şi puterile acesteia.

a. *Algoritmul lui* M o r g a n [8]

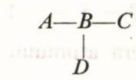
Pentru a verifica în ce măsură o structură chimică determinată a fost păstrată în sistemul de stocare al calculatorului, M o r g a n [8] a elaborat o metodă de marcare unică prin simboluri ce reunesc întreaga informaţie ce se referă la o structură moleculară. În fapt s-a găsit un procedeu de generare prin calculator a unei descrieri alfanumerice pentru fiecare structură chimică, descriere unică pentru o structură dată. În stadiul incipient s-a folosit proiecţia bidimensională a structurilor chimice, iar ulterior s-a utilizat şi o a treia dimensiune pentru diferenţierea stereoizomerilor; în acelaşi timp s-a avut în vedere manipularea structurilor necunoscute şi a celor polimerice.

Descrierea structurii propusă de Morgan constă în întocmirea unei liste ordonate în mod univoc de poziţiile nodale ale structurii asimilate cu un graf în care se descrie simbolul atomic al fiecărui nod şi modul în care acesta este legat de celelalte noduri ale structurii totale. Lista astfel întocmită se numeşte „tabelă de conexiune".

Se stabileşte întîi o reprezentare a structurii în memoria calculatorului, după care se formează tabela compactă de conexiune prin numerotarea nodurilor fără considerarea atomilor de hidrogen din structură. Se începe cu unitatea

şi se folosesc numai numerele ordinare întregi. Stabilirea numerotării se bazează pe regulile următoare: (1) se alege arbitrar un nod căruia i se atribuie numărul 1; (2) nodurile legate de 1 sînt numerotate cu 2,3 etc. După aceea se numerotează nodurile legate de atomul 2 şi se continuă în felul acesta cu 3,4 etc. În cazul grafurilor nelegate care includ ioni, nu toate nodurile numerotate sînt ataşate la nodul anterior. În acest caz se stabileşte o altă alegere arbitrară pentru notarea nodului anterior.

Se consideră structura formată din patru atomi:



(1)

Pentru această structură se întocmeşte tabela de conexiune ce arată numerotările rezultate din aplicarea regulilor menţionate (tabelul 1).

Tabelul 1

TABELA DE CONEXIUNE CORESPUNZĂTOARE STRUCTURII (1)

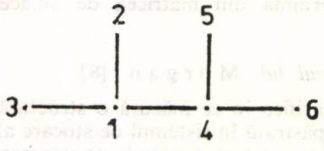
Nr.	Atribuirea posibilă a nodului											
1	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	D	D
2	B	B	A	A	C	C	D	D	B	B	B	B
3	C	D	C	D	A	D	A	C	A	D	A	C
4	D	C	D	C	D	A	C	A	D	A	C	A

Pentru structura (1) există 24 posibilităţi de numerotare, folosind numerele de la 1 la 4, dar numai jumătate dintre numerotările posibile concordă cu regulile citate. Această reducere are o pondere cu atît mai mare cu cît structura considerată are o complexitate şi o dimensiune mai mare.

După numerotarea structurii în acord cu regulile precedente tabela de conexiune se întocmeşte prin înregistrarea corelaţiilor structurale în cinci liste, după cum se arată în continuare.

A. Lista „DIN ATASAMENT". Această listă este formată din X linii de lungime stabilită, unde X este egal cu numărul nodurilor în structura din care se exclud atomii de hidrogen. Rangul de ordinul i este folosit aici pentru a descrie o singură legătură între nodul de ordinul i şi un alt nod din structură. După ce se înregistrează rangul i, se consideră atomul cu numărul cel mai mic care este legat de nodul i. Dacă numărul rangului care ar fi înregistrat la rangul i este un număr mai mic decît i atunci este lăsat la o parte (BLANK).

Se consideră acum structura următoare:



(2)

Pentru această structură lista „DIN ATASAMENT" este dată în tabelul 2.

Tabelul 2

LISTA DIN ATASAMENT

Rangnl Nr.	DIN ATASAMENT
1	BLANK
2	001
3	001
4	001
5	004
6	004

B. Lista „ÎNCHIDEREA CICLULUI". Această listă este formată din X ranguri de lungime fixă în care X este egal cu numărul ciclurilor din structură. Structurile neciclice nu au această listă.

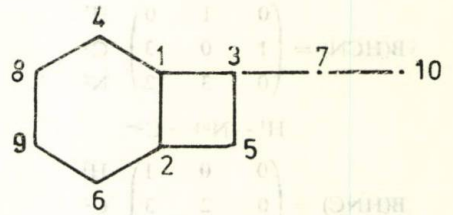
După întocmirea listei DIN rămîne o conexiune pentru fiecare ciclu care nu este inclusă în această listă. Aceste legături suplimentare se includ în lista „ÎNCHIDEREA CICLULUI" după cum urmează:

(a) pentru fiecare închidere a ciclului se introduce în lista „ÎNCHIDEREA CICLULUI" locurile celor doi atomi care închid ciclul;

(b) pentru stabilirea rangului se dă prioritate numărului celui mai mic;

(c) ordonarea rangului se face astfel ca grupul de locuri al primului rang să fie numeric mai mic decît al doilea, care este mai mic decît al treilea etc. Astfel 002 007 < 003 005 < < 003 006.

Pentru exemplificare se consideră structura următoare:



(3)

În acest caz listele „DIN ATASAMENT" şi „ÎNCHIDEREA CICLULUI" sînt arătate în tabelul 3.

Tabelul 3

LISTA ÎNCHIDEREA CICLULUI

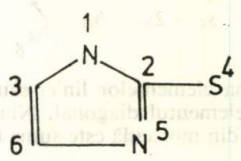
Rangul Nr.	DIN ATASAMENT	ÎNCHIDEREA CICLULUI	
1	BLANK		
2	001		
3	001		
4	001		
5	002		
6	002		
7	003		
8	004		
9	006		
10	007	003	005
		008	009

Cumularea acestor două liste este suficientă pentru descrierea completă a interconexiunilor grafului în cazul proiecţiei bidimensionale a structurii.

C. Lista „VALOAREA NODULUI". Această listă corelează rangul cu simbolul atomic, după cum se arată în continuare.

D. Lista „VALOAREA LINIEI". În acest caz se notează numărul de legături dintre două noduri ale grafului.

Pentru exemplificare se alege structura:



(4)

iar listele A, B, C, D sînt arătate în tabelul 4.

E. Lista „MODIFICĂRI". În acest caz se notează orice modificări ale nodurilor şi liniilor după listare, astfel ca sarcinile ionilor, masele izotopice, stări de valenţă neobişnuite etc. Aceste modificări sînt înscrise prin numerotarea tipului de modificare în numerotarea de cod, urmată de numărul nodului sau de numărul liniei care a fost modificată. Lista

Tabelul 4

LISTELE *A*, *B*, *C* şi *D*

Rang Nr.	DIN ATASAMENT	ÎNCHIDEREA CICLULUI	VALOAREA NODULUI	VALOAREA LINIEI
1	BLANK		N	BLANK
2	001		C	1
3	001		C	1
4	002		S	1
5	002		N	2
6	003		C	2
		005 006		

„MODIFICĂRI" se referă deci la extinderea metodelor incluse în listele anterioare şi cuprinde numai cazurile de excepţie.

Din cele expuse rezultă că sistemul bazat pe tabelele de conexiune asigură o corelaţie lipsită de ambiguitate a proiecţiei bidimensionale a unei structuri chimice. În această formă tabela nu are unicitate din punctul de vedere al folosirii pe calculator. Tabela selectată pentru un sistem de stocare şi manipulare este una din variantele ce se include în familia de forme posibile. Este deci necesar ca în afara ambiguităţii să se stabilească un criteriu care să asigure unicitatea tabelei de conexiune. În termenii formei matriceale, expuşi anterior, este deci necesar să se stabilească un procedeu care să aleagă una dintre matricele izomorfe care caracterizează în mod univoc o structură chimică asimilată unui graf. Procedeul de ordonare nu poate depinde de ordinul nodurilor în tabela de intrare, de aceea tabela unică este independentă atît de orientarea, cît şi de poziţia structurii proiectate. Realizarea unicităţii este foarte importantă, deoarece în acest fel o structură unică se înmagazinează în calculator o singură dată, numărul de registru corespunzînd unei identificări unice şi neambigue a unei substanţe chimice.

Oricare variantă individuală dintr-o familie sau set de tabele izomorfe descrie o structură dată tot aşa de bine ca şi celelalte variante. Este deci indiferent care anume din variantele posibile este aleasă pentru descrierea unică. După cum s-a menţionat anterior setul variantelor izomorfe este finit şi depinde de pătratul dimensiunii matricei care descrie graful structurii. Se poate alege tabela unică generînd toţi membrii setului bazat pe caracterele implicate în descriere şi apoi alegînd primul membru al setului care să reprezinte tabela unică. Generarea tuturor tabelelor posibile de tipul descris devine însă prea scumpă în cazul moleculelor mari şi de aceea este necesar să se găsească o metodă de limitare a numărului tabelelor care trebuie generate pentru un subset invariant de tabele ce trebuie să fie destul de mic pentru asigurarea economicităţii procesului. După generarea acestui subset, tabela unică se selectează exact în acelaşi mod, ca şi cînd s-ar genera setul întreg.

Pentru a genera numai un subset invariant al setului posibil de tabele, programul de calculator trebuie să folosească mai întîi regulile pentru numerotarea structurii şi formarea tabelei descrisă anterior. Din expresia factorială a întregului set se selectează un subset mult mai mic. De exemplu într-un ciclu cu cinci membri există 720 numerotări posibile; totuşi numai 12 respectă regulile de numerotare descrise anterior. Aceste reguli reprezintă deci prin ele însele un procedeu de creare a unui subset invariant, considerabil mai mic decît numărul maxim posibil. Etapa următoare este ca programul de calculator să folosească unele proprietăţi invariante ale grafului pentru a reduce şi mai mult dimensiunea subsetului. Aceste proprietăţi au fost denumite de Morgan „valorile de conectivitate" ale fiecărui nod, considerînd valoarea nodului care este dată de simbolul atomic şi valoarea liniei care arată numărul legăturilor.

A doua metodă prin care se reduce dimensiunea subsetului este introducerea unei ordonări parţiale printre nodurile grafului. Selecţia nodului următor ce urmează a fi listat, cînd este posibilă o alegere, se poate rezolva în multe cazuri pe baza unei preferinţe implicate în ordonarea parţială. Un exemplu de modul în care se poate asigura o astfel de ordonare parţială este ales pentru structura următoare:

$$A—B—C—D \qquad (5)$$

În acest caz există două posibilităţi de ordonare a nodurilor:

(1)	(2)
B	*C*
C	*B*
A	*D*
D	*A*

S-a acordat deci numărul 1 numai nodurilor *B* şi *C* datorită preferinţei dictate de ordonarea parţială. În acest mod nodurile 3 şi 4 sînt fixate prin însăşi regulile adoptate în numerotare. S-a selectat astfel un subset de două tabele din setul maxim de 24 tabele care ar fi rezultat fără ordonarea parţială a numerotării. Această ordonare parţială a nodurilor bazată pe numărul legăturilor la un anumit nod nu reduce de obicei atît de mult numărul tabelelor în subset încît să fie suficient pentru partiţia setului care să asigure economicitatea operaţiei. Această situaţie este legată de faptul că în chimia organică numărul legăturilor la orice atom nu depăşeşte în general cifra 5. Pentru a creşte eficienţa ordonării o posibilitate de calcul este să se considere „valoarea de conectivitate" pentru fiecare nod bazat pe proprietăţile invariante ale grafului. În acest fel se introduce o ordonare parţială printre noduri în acelaşi mod în care s-a folosit numărul conexiunilor în structura (5).

Pentru a calcula „valoarea de conectivitate" se atribuie mai întîi fiecărui nod o astfel de valoare egală cu numărul de atomi, diferiţi de hidrogen, care sînt legaţi la acel nod. Acest număr reprezintă o proprietate invariantă a grafului. Calculatorul evaluează numărul k de „valori de conectivitate" diferită care a fost atribuit. Se execută un proces iterativ care calculează o nouă valoare de conectivitate pentru fiecare nod bazată pe valorile precedente, care se notează cu k'. Dacă $k' > k$ se atribuie valorile noi nodurilor iniţiale, se egalează k cu k' şi procesul este repetat. Cînd se ajunge la situaţia în care $k' \leqslant k$ procesul este terminat, iar ultimul set de valori atribuite nodurilor este folosit pentru a introduce o ordonare parţială printre noduri. Folosind această ordonare parţială, dimensiunea subsetului este redusă prin preferinţa acordată nodului asociat cu „valoarea de conectivitate" mai ridicată a fiecărui punct ales în procesul de numerotare descris. Procesul iterativ este finit pentru orice graf cu X noduri, unde X este un număr finit. Procesul se va termina în condiţiile descrise după $(X + 1)$ iteraţii, întrucît există cel mult X valori ce pot fi atribuite pentru k prin care procesul poate să continue.

După introducerea ordonării parţiale printre noduri, se iniţiază generarea unui subset de tabele prin această ordonare. Chiar în acest stadiu nu se generează totdeauna întregul subset, deoarece este posibil adesea să se elimine blocuri apreciabile de tabele potenţiale.

În cele ce urmează se arată mijloacele prin care se selectează tabelul unic.

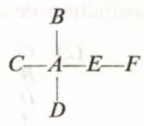
După generarea a două tabele oarecare ale subsetului, se introduce o preferinţă prin aşa-zisa „alfabetizare" care se bazează pe secvenţa de verificare a simbolurilor calculatorului. Tabela triată este cea preferată. Dacă cele două tabele sînt identice, se selectează una din ele în mod arbitrar. În scopul "alfabetizării" tabelele sînt folosite ca un şir de simboluri în ordinea în care s-au alcătuit listele de la *A* la *E*. Întrucît o preferinţă sau o lipsă de preferinţă este introdusă de fiecare dată în cele două tabele, nu este necesar să existe în memoria calculatorului mai mult de două tabele complete la un moment determinat.

După ce o tabelă completă este înmagazinată în memoria calculatorului se generează o a doua tabelă, astfel încît pentru fiecare etapă se analizează în ce măsură este preferabilă una sau cealaltă dintre tabele. Prima etapă este lista DIN, cu ajutorul căreia se efectuează prima tentativă de selecţie. Dacă rezultă că prima tabelă este preferabilă conform listei DIN se opreşte elaborarea celei de a doua tabele ca şi toate celelalte tabele încercate în această fază.

Un caz frecvent întîlnit în cazul structurilor chimice este prezenţa a doi sau mai mulţi terminali ataşaţi la acelaşi atom. Terminalul se defineşte ca un atom ataşat la numai un atom care nu este hidrogen. În acest caz ordonarea parţială descrisă nu rezolvă ordinea de selecţie a acestor terminali. Se

introduc de aceea metode prin care compararea tabelelor să permită acordarea unei preferinţe.

Se ia ca exemplu structura:



(6)

Ordonarea parţială a nodurilor este în acest caz: {A} > > {E} > {B, C, D, F}. Valorile de conectivitate găsite de calculator sînt date în tabelul 5.

Tabelul 5

VALORILE DE CONECTIVITATE GĂSITE DE CALCULATOR

	A	B	C	D	E	F	
$i = 0$	4	1	1	1	2	1	$k = 3$*
$i = 1$	5	4	4	4	5	2	$k = 3$

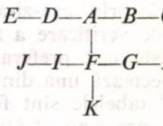
* Aceste valori sînt folosite pentru ordonarea parţială

În cazul structurii (4) din cauza ordonării parţiale nodul *A* se va selecta primul, iar nodul *E* al doilea. Mai departe *B*, *C* şi *D* au prioritate egală de selecţie, ceea ce face necesară întocmirea a şase tabele. Cazul (4) este însă comun în structurile organice şi de aceea este necesar să se găsească o metodă de selecţie mai eficientă. În acest sens calculatorul trebuie să opereze o selecţie prealabilă pentru a determina posibilitatea de alegere între nivelele celor trei poziţii. Este posibilă această explorare preliminară deoarece nu sînt afectate listele DIN sau ÎNCHIDEREA CICLULUI. În urma acestei preexaminări se găseşte un criteriu implicit de preferinţă. Dacă valorile nodului sînt egale, preferinţa este găsită din valorile liniei sau din modificările introduse de nod sau linie. Prin aplicarea acestei examinări prealabile programul dă posibilitatea eliminării alternativelor, iar în cazul structurii (6) se generează o singură tabelă în loc de şase.

În afara atomilor terminali, metoda cercetării prealabile poate fi extinsă fără a afecta alegerea finală a descrierii unice.

Ultima metodă pentru reducerea numărului de tabele generate este rezerva de a rechema, în anumite condiţii, preferinţele găsite în timpul procesului de generare. Prin natura metodelor descrise, dimensiunea subsetului depinde de structură, ceea ce conduce la situaţia că aceeaşi preferinţă sau lipsă de preferinţă este redescoperită de mai multe ori.

Se consideră structura:



(7)

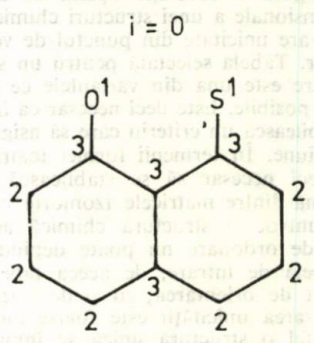
În acest caz preferinţa sau lipsa de preferinţă între *B* şi *D* va fi determinată de două ori, cînd *G* şi *I* sînt deja listate a patra şi a treia oară. Eficienţa ar creşte dacă s-ar reaminti preferinţa imediat detectată şi s-ar folosi această informaţie pentru etapa următoare. Problema care se pune este ca preferinţa să fie rechemată numai atunci cînd este independentă de alegerile preliminare. Aceasta se poate realiza în condiţiile următoare: (1) atomul care determină alegerea (*A* în structura 7) trebuie să fie legat la trei atomi care nu sînt de hidrogen, dintre care doi sînt implicaţi în alegere; (2) legătura neimplicată în alegere (*A* — *F* în structura 7) nu trebuie să facă parte dintr-un ciclu.

În acest fel în timpul procesului de generare la un moment determinat, cînd sînt realizate condiţiile menţionate, programul calculatorului împarte graful în două subgrafuri prin îndepărtarea temporară a legăturii care nu este implicată în alegere (*A* — *F* în 7). Programul operează în această situaţie pe subgraful implicat în alegere pentru a determina preferinţa sau lipsa de preferinţă între cele două alegeri. Această preferinţă este determinată prin generarea setului de tabele care rezultă în timpul selecţiilor din subgraf. Odată determinată această preferinţă graful este restabilit iar preferinţa este rechemată atunci cînd apare din nou aceeaşi situaţie în alegere. Dacă nu există nici o preferinţă între cele două alegeri atunci nu se face nici o diferenţă în ce anume se alege, întrucît nu există nici o astfel de posibilitate. Preferinţa va fi în acest caz arbitrară.

Cele mai importante dintre metodele de reducere a numărului de tabele sînt următoarele: (1) ordonarea parţială a nodurilor prin „valorile de conectivitate" calculate şi (2) regulile pentru numerotarea nodurilor în vederea generării tabelelor. Aceste două metode sînt complementate prin alte metode de reducere, fără de care timpul consumat ar fi prohibitiv de lung în cazuri în care nevoia efectivă de decizie ar implica un timp foarte scurt.

Avantajele şi economicitatea procedeului lui Morgan, descris au fost demonstrate practic în activitatea desfăşurată la Chemical Abstracts Service din 1965.

Pentru exemplificare se consideră structura:

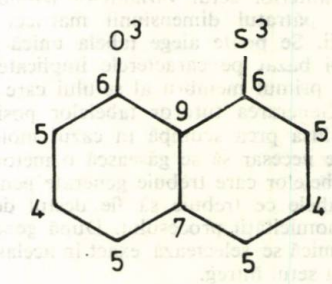


(8)

valori de conectivitate

1, 2, 3

$k = 3$

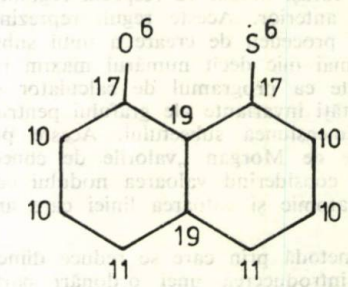


(9)

valori de conectivitate

3, 4, 5, 6, 7, 9

$k = 6$



(10)

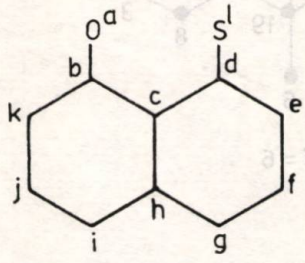
valori de conectivitate

6, 10, 11, 17, 19

$k = 5$

În acest caz procesul iterativ se termină după două iteraţii, iar valorile atribuite după prima vor fi folosite pentru a introduce ordonarea parţială. Subsetul va cuprinde patru tabele.

Nodurile grafului se notează astfel:



(11)

Folosind valorile de conectivitate arătate se introduce ordonarea parţială astfel:

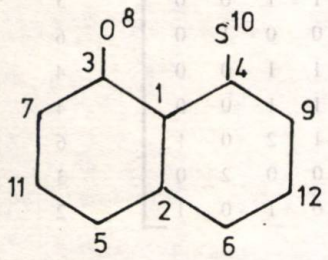
$$\{c\} > \{h\} > \{b, d\} > \{k, e, i, g\} > \{j, f\}$$

Pe baza acestei ordonări se generează tabelele posibile şi după comparare se dă preferinţă numerotării mai joase la nodurile care sînt între perechea de punţi din stînga ramurilor. Tabela unică se selectează din setul de patru tabele.

Numerotarea preferată şi tabela care-i corespunde sînt arătate în tabelul 6.

Tabelul 6

NUMEROTAREA STRUCTURII EXEMPLIFICATE ŞI TABELA CE-I CORESPUNDE



1	C	—	—
2	C	1	1
3	C	1	1
4	C	1	1
5	C	2	1
6	O	2	1
7	C	3	1
8	C	3	1
9	C	4	1
10	S	4	1
11	C	5	1
12	C	6	1
Cicluri	7	11	1
	9	12	1

Tabela unică ce se păstrează în calculator este arătată în tabelul 7.

Tabelul 7

TABELA UNICĂ PĂSTRATĂ ÎN CALCULATOR DIN

001 001 001 002 002 003 003 004 004 005 006

Închiderea ciclului

007 011 009 012

Valoarea nodului

C C C C C C C O C S C C

Valoarea liniei

1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

Algoritmul lui Morgan şi-a dovedit eficienţa timp de mai mulţi ani asupra unui volum considerabil de date. Cu toate acestea criteriul lui Morgan de clasificare a vîrfurilor poate să arate, e drept în cazuri foarte rare, o convergenţă neuniformă şi deci poate pierde informaţia; acest criteriu, după cum s-a arătat, poate să conducă la o instabilitate a deciziei, iar vîrfuri care nu sînt automorfe pot căpăta aceeaşi valoare de conectivitate extinsă pentru fiecare treaptă [9]. S-a propus ulterior [10, 11] un algoritm mai complex decît cel al lui Morgan şi care, în consecinţă, cere mai mult timp de calcul; prezintă însă avantajul că este mult mai discriminativ. Acest algoritm operează în mai multe trepte. Pentru prima treaptă se selectează unii invarianţi ai grafului. În treapta a doua şi a treia se efectuează o clasificare iterativă a vîrfurilor. Dar şi în acest caz nu se cunoaşte nici un invariant sau combinaţii de invarianţi în trepta întîia, care să fie suficient pentru a stabili automorfismul de partiţie a unui graf.

Se consideră cazul clasificării vîrfurilor. În acest caz se realizează o simplificare apreciabilă a problemei, care se reduce la construirea a $\Pi_i(C_i)!$ permutări. Aici C_i este numărul vîrfurilor din clasa i. Se poate lua pentru exemplificare numerică o clasificare a vîrfurilor bazată pe cicluri cu 10 vîrfuri ale unui graf regulat. Cu această formulă numărul permutărilor se reduce de la 10! = 3 628 800 la 4!4!2! = 1152.

Pentru numerotarea unui graf se pot adopta două procedee: (1) în adîncime şi (2) în lărgime. Prima metodă are avantajul de a reduce materialul ce trebuie stocat în memoria calculatorului.

În acest mod se găsesc automorfisme ce se pot folosi pentru a reduce ramificaţiile din sistemul reprezentat, care nu mai conduc la găsirea unor automorfisme suplimentare. Astfel permutările p_1, p_2 şi p_3 arată că pentru fiecare pereche de vîrfuri în graful ciclopropanului există automorfisme şi în consecinţă permutările p_4, p_5 şi p_6 nu mai sînt necesare şi pot fi reduse, simplificîndu-se apreciabil ansamblul considerat. Pe această bază se poate modifica algoritmul lui Morgan [12].

Există şi alte metode cu ajutorul cărora se pot realiza permutările unui graf: se atribuie o secvenţă de numerotare a unui vîrf care distinge acest vîrf de toate celelalte. De fapt chiar regula folosită în algoritmul lui Morgan notează vîrfurile care sînt legate anterior, adică vîrfurile adiacente unui vîrf deja notat sînt într-o clasă diferită în comparaţie cu vîrfurile neadiacente.

Pentru a se determina în mod mai riguros automorfismul de partiţie se poate folosi o combinaţie a metodelor descrise. Se folosesc adesea şi permutările care permit construirea diferitelor tabele de conexiune. Avantajul este că numărul acestor tabele este mic şi permite o comparare uşoară a lor.

O altă problemă este reprezentată de notarea legăturilor din combinaţiile aromatice. Dacă o pereche de vîrfuri aparţin mai multor legături, tabelele de conexiune prezintă o diferenţă formală a stărilor de rezonanţă cu electroni π. În acest caz se înlocuieşte legătura multiplă cu una singură, fără a se modifica valoarea ce desemnează numărul legăturilor covalente bielectronice, legînd un vîrf la vîrfurile fără atomi de hidrogen; se îndepărtează diferenţa dintre formele de rezonanţă cu electroni π şi în acelaşi timp celelalte sisteme chimice rămîn diferenţiate după numărul legăturilor [5].

Un algoritm care se bazează pe principiile enumerate a fost propus de Shelly şi Munk [5]. Prin acest algoritm, a fost posibil ca o problemă ce implica 10! = 3 628 800 permutări să se reducă la construirea a patru astfel de permutări.

În general numai un număr foarte mic de grafuri moleculare fac algoritmele mai puţin eficiente. Astfel din cele 677 000 structuri prelucrate în 1975 de Chemical Abstracts Service, numai 0,15% au necesitat un timp apreciabil mai mare de calcul. În alte aplicaţii, ca de exemplu elucidarea structurilor cu ajutorul calculatoarelor, acest dezavantaj are o pondere mai mare [13].

b. *Conectivitate extinsă şi numărul minim de drumuri în graf*

Din cele arătate anterior rezultă că se poate caracteriza o structură moleculară pe baza grafului reprezentat prin scheletul acestei structuri din care se exclud atomii de hidrogen. Pentru chimia organică este suficient în marea majoritate a cazurilor să se considere valenţa mai mică, cel mult egală cu patru. Din acest motiv punctele grafului se pot clasifica în patru categorii în funcţie de numărul atomilor (în afara celor de hidrogen) care sînt legaţi de punctul considerat, ceea ce în limbajul folosit de Morgan se exprimă prin ter-

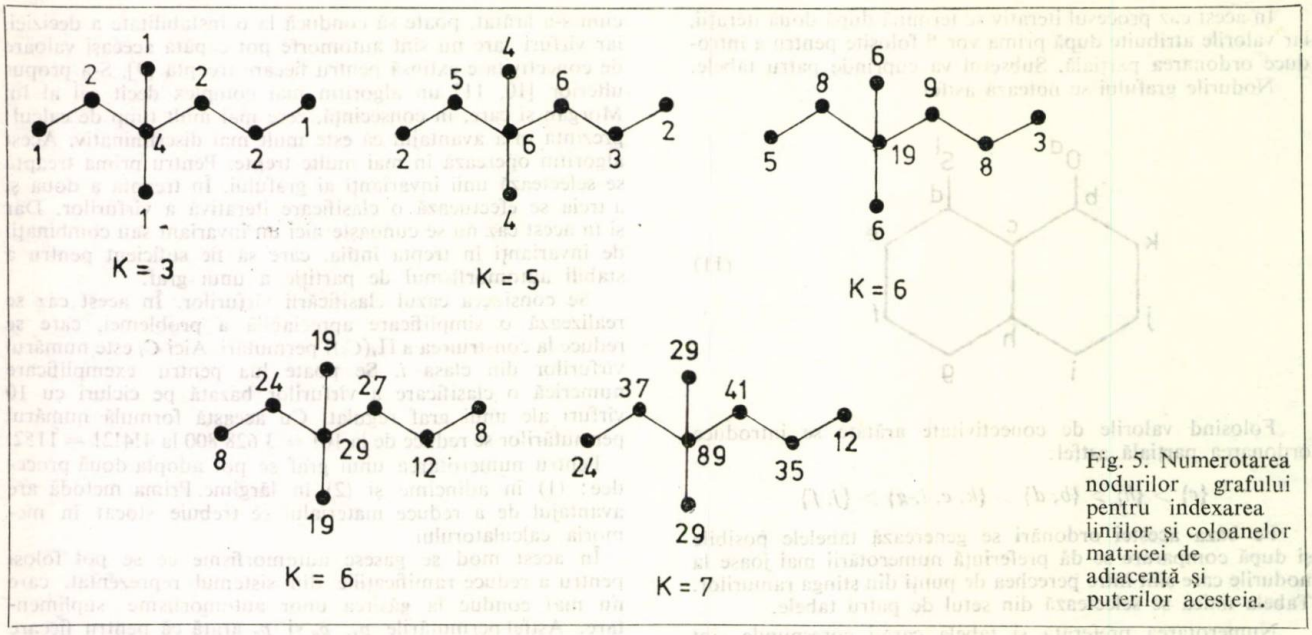


Fig. 5. Numerotarea nodurilor grafului pentru indexarea liniilor şi coloanelor matricei de adiacenţă şi puterilor acesteia.

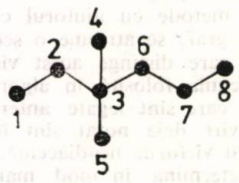


Fig. 4. Numerotarea şi rangul atribuit atomilor în calculul conectivităţii extinse după Morgan.

menul de conectivitate extinsă a acestui punct. În acest fel conectivitatea extinsă reprezintă un termen canonic ce caracterizează structura chimică.

Recent, Razinger [14] a arătat că în locul conectivităţii extinse se poate folosi ca metodă de calcul numărul drumurilor din graf care conduce la rezultate identice cu cele obţinute prin metoda lui Morgan.

S-au luat în consideraţie puterile mai mari ale matricei de adiacenţă A, adică A^2, A^3 . . ., A^N în care N este numărul punctelor din graf. Rezultatul cel mai important a fost că valoarea conectivităţii extinse, calculată în iteraţia i a metodei lui Morgan se poate deduce direct din puterea i a lui A. Ca exemplu Razinger a luat structura din figura 4. Puterile matricei de adiacenţă cu numerotarea din figura 5 sînt următoarele:

a. *Matrice la puterea* 1

i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma e_{ij} ($j = 1, \ldots 8$)
1	0	1	0	0	0	0	0	0	1
2	1	0	1	0	0	0	0	0	2
3	0	1	0	1	1	1	0	0	4
4	0	0	1	0	0	0	0	0	1
5	0	0	1	0	0	0	0	0	1
6	0	0	1	0	0	0	1	0	2
7	0	0	0	0	0	1	0	1	2
8	0	0	0	0	0	0	1	0	1

b. *Matricea la puterea* 2

i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma e_{ij} ($j = 1, \ldots 8$)
1	1	0	1	0	0	0	0	0	2
2	0	2	0	1	1	1	0	0	5
3	1	0	4	0	0	0	1	0	6
4	0	1	0	1	1	1	0	0	4
5	0	1	0	1	1	1	0	0	4
6	0	1	0	1	1	2	0	1	6
7	0	0	1	0	0	0	2	0	3
8	0	0	0	0	0	1	0	1	2

c. *Matricea la puterea* 3

i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma e_{ij} ($j = 1, \ldots 8$)
1	0	2	0	1	1	1	0	0	5
2	2	0	5	0	0	0	1	0	8
3	0	5	0	4	4	5	0	1	19
4	1	0	4	0	0	0	1	0	6
5	1	0	4	0	0	0	1	0	6
6	1	0	5	0	0	0	3	0	9
7	0	1	0	1	1	3	0	2	8
8	0	0	1	0	0	0	2	0	3

d. *Matricea la puterea* 4

i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma e_{ij} ($j = 1, \ldots 8$)
1	2	0	5	0	0	0	1	0	8
2	0	7	0	5	5	6	0	1	24
3	5	0	18	0	0	0	6	0	29
4	0	5	0	4	4	5	0	1	19
5	0	5	0	4	4	5	0	1	19
6	0	6	0	5	5	8	0	3	27
7	1	0	6	0	0	0	5	0	12
8	0	1	0	1	1	3	0	2	8

e. *Matricea la puterea* 5

i/*j*	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma e_{ij} ($j = 1, \ldots 8$)
1	0	7	0	5	5	6	0	1	24
2	7	0	23	0	0	0	7	0	37
3	0	23	0	18	18	24	0	6	89
4	5	0	18	0	0	0	6	0	29
5	5	0	18	0	0	0	6	0	29
6	6	0	24	0	0	0	11	0	41
7	0	7	0	6	6	11	0	5	35
8	1	0	6	0	0	0	5	0	12

Cu ajutorul algoritmului lui Morgan s-au calculat valorile conectivității extinse, considerîndu-se diferite ranguri K ce se atribuie atomilor din structura grafului. Aceste valori s-au comparat cu suma elementelor liniilor matricelor de puteri diferite. S-a constatat că se obțin valori identice ale conectivității și suma elementelor liniilor, fiecare rang K corespunzînd unei anumite puteri a matricei de conectivitate. Valorile calculate cu algoritmul Morgan sînt indicate în tabelul 8. Valoarea elementului e_{ij} al puterii k a matricei de adiacență A este egal cu numărul tuturor drumurilor posibile de lungime k, pornind de la punctul i și sfîrșind în punctul j [15, 16]. Suma acestor elemente $e_{i,j}$ pentru toate valorile lui j (adică suma liniei i) reprezintă numărul tuturor drumurilor posibile de lungime k de la punctul i la toate celelalte puncte ale grafului. Aceasta este valabil atît pentru grafurile ciclice, cît și pentru cele arborescente. De aici rezultă că noțiunea de conectivitate extinsă introdusă de Morgan reprezintă de fapt invariantul grafului în matricea de adiacență a grafului sau o putere N a acestei matrice în funcție de rangul atribuit punctelor grafului. Această corespondență explică de ce algoritmul dedus intuitiv de Morgan s-a dovedit rațional și economic, devenind în decursul timpului metoda clasică pe care s-au bazat lucrările ulterioare.

Tabelul 8

VALORILE CONECTIVITĂȚII EXTINSE CALCULATE CU ALGORITMUL LUI MORGAN PENTRU DIFERITE RANGURI K ALE NODURILOR GRAFULUI

Nr.	Puterea matricei				
	1	2	3	4	5
	Rangul punctelor grafului				
	K = 3	K = 5	K = 6	K = 6	K = 7
1	1	2	5	8	24
2	2	5	8	24	37
3	4	6	19	29	89
4	1	4	6	19	29
5	1	4	6	19	29
6	2	6	9	27	41
7	2	3	8	12	35
8	1	2	3	8	12

Bibliografie

1. DUGUNDJI J., GILLESPIE P., MARQUARDING D., UGI I. și RAMIREZ F., „Chemical Application of Graph Theory" (Ed. A. T. Balaban), Academic Press, London, 1976, p. 107—178.
2. UGI I., BAUER J., BRANDT J., FRIEDERICH J., GASTEIGER J., JOCHUM C. și SCHUBERT W., Angew. Chem., **18**, 1979 p. 111.
3. READ R. C. și CORNEIL D. G., Journ. Graph Theory, **1**, 1977, p. 339.
4. UGI, I., GILLESPIE P. și GILLESPIE, C., Ann. N.Y. Acad. Sci., **34**, 1972, p. 416; Aho A.V., Acta Cryst., **33**, 1977, p. 5.
5. SHELLEY, C. A. și MUNK, M. E., Journ. Chem. Inf. Comput. Sci., **19***, 1979, p. 247.
6. JOCHUM, C. și GASTEIGER, J., Journ. Chem. Inf. Comput. Sci., **17**, 1977, p. 113; idem, ibid., **19**, 1979, p. 49.
7. CARHART, R. E., Journ. Chem. Inf. Comput. Sci., **18**, 1978, p. 108; DYOTT, T. M. și HOWE, W. J., Journ. Chem. Inf. Comput. Sci., **19**, 1979, p. 187.
8. MORGAN, H. L., Journ. Chem. Doc., **5**, 1965, p. 107.
9. RANDIC, R., Journ. Chem. Inf. Comput. Sci., **15**, 1975, p. 105.
10. CORNEIL, D. G. și GOTLIEB, C. C., Journ. Assoc. Comput. Mach., **17**, 1970, p. 51.
11. SHELLEY, C. A. și MUNK, M. E., Journ. Chem. Inf. Comput. Sci., **17**, 1970, p. 110.
12. WIPKE, W. T. și DYOTT, T. M., Journ. Am. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 4834.
13. SHELLEY, C. A., MUNK, M. E. și ROMAN, R. V., Anal. Chim. Acta, **103**, 1978, p. 245.
14. RASINGER, M., Theor. Chim. Acta (Berl.), **61**, 1982, p. 581.
15. HARARY, R., Graph Theory, Reading, Mass: Addison-Wesely, 1969.
16. DEO, N., Graph theory with applications to engeneering and computer Science, Englewood Clifs, N.J., Prentice—Hall, 1974.

Intrat în redacție: 27.XII.1983

Tîrgul de primăvară de la Leipzig—1984

Între 11 și 17 martie a.c., s-a desfășurat la Leipzig ediția de primăvară a Tîrgului internațional, care, sub deviza tradițională: „Pentru comerț mondial neîngrădit și pentru progres tehnic", a reunit circa 9 000 de expozanți și vizitatori din Europa, Asia, Africa, America și Australia. Ampla participare internațională, reflectată de marele număr de expozanți și vizitatori din peste 25 de țări ale lumii, a constituit, și de această dată, expresia interesului manifestat pe plan mondial față de relațiile comerciale reciproc avantajoase, ca un factor important pentru menținerea păcii.

Tîrgul de primăvară a prezentat, în 22 de sectoare, cele mai noi realizări din domeniile: metalurgie; construcții de mașini grele și instalații; mașini-unelte; aparatură pentru industria de produse agroalimentare; mașini agricole și mașini de ambalat; electrotehnică; energetică; tehnica automatizării și informării, precum și construcția de aparate de măsură și control; aparate de precizie.

Și în acest an, ediția de primăvară a înregistrat o bogată participare a țărilor socialiste, care au prezentat, în expoziții colective și pe sectoare, cele mai recente realizări.

Țara noastră, prezentă în această primăvară pentru a 35-a oară consecutiv, a expus o gamă variată de produse din sectoarele: mașini-unelte, electronică, electrotehnică, tractoare și mașini agricole, material rulant, metalurgie ș.a.

Standul românesc de mașini-unelte a fost vizitat de tovarășul Erich Honecker, secretar general al C.C. al P.S.U.G., președintele Consiliului de Stat al R.D.G., care, apreciind exponatele prezentate, și-a exprimat convingerea că relațiile multilaterale dintre cele două țări vor continua să se dezvolte și în viitor.

PETRU ONU
DUMITRU GÂNJU
NICOLAE NAUM

Studiul proprietăților adsorbtive și de schimb ionic ale zeoliților mordenit și ZSM-5

C.Z.: 661.183.124

Folosind soluții de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu s-a sintetizat mordenit și ZSM-5. Pe acești zeoliți s-a făcut schimb ionic cu H^+, Ca^{2+} și Mg^{2+} la temperatura de 20 și 75°C. și adsorbții statice de apă, metanol, n-hexan și benzen. Puritatea zeoliților s-a determinat prin metoda difracției razelor X.

Mordenite and ZSM-5 were synthesized by using solutions of sodium silicate, aluminium silicate and sodium hydroxide. Ionic exchange was performed on these zeolites with H^+, Ca^{2+} and Mg^{2+} at a temperature of 20 and 75°C and static adsorptions of water, methanol, n-hexane and benzene. The zeolites purity was determined by the method of X-rays diffraction.

На основе растворов силиката натрия, сульфата алюминия и гидрокси натрия были синтезированы морденит и ZSM-5. На этих цеолитах осуществлялись ионный обмен H^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} при температурах 20°C и 75°C и статическая адсорбция воды, метанола, н-гексана и бензола. Чистота цеолитов определялась диффракцией рентгечовских лучей.

Zeoliții sînt aluminosilicați cu structură poroasă, rezultată din dispunerea tridimensională a tetraedrilor de siliciu și aluminiu, sarcina electrică excedentară a carcasei anionice fiind compensată de diferiți cationi mono- și polivalenți. Dispunerea spațială a tetraedrilor duce la formarea unor pori, în cazul zeoliților de tip mordenit și ZSM, sau cavități unite prin intermediul unor pori, în cazul sitelor moleculare de tip A, ZK, erionit. Pentru fiecare tip de zeolit porii au anumite dimensiuni, care pot varia de la 2—2,5 la 7,5—8Å. Mărimea porilor și forma lor au o importanță practică deosebită, pentru că influențează direct proprietățile adsorbtive, catalitice, de schimb ionic, etc. Fiecare zeolit poate fi trecut prin schimb ionic în diferite forme cationice, modificîndu-se astfel dimensiunile porilor, stabilitatea termică, selectivitatea adsorbției, precum și alte proprietăți fizice și chimice.

Zeoliții cu sodiu, potasiu, calciu, magneziu sînt utilizați în procese de uscare, separare, iar cei cu metale tranziționale, în cataliză. Utilizarea acestor produse ca suport pentru catalizatori sau drept catalizatori a dus la perfecționarea și mărirea eficienței economice a multor procese petrochimice. Zeoliții sintetici cu conținut ridicat de siliciu, au o stabilitate chimică și termică foarte bună și prezintă o aciditate Brönsted ridicată. Acest tip de aciditate permite utilizarea lor în procese catalitice ce decurg printr-un mecanism carbocationic.

În această lucrare sînt prezentate date privind sinteza și caracterizarea adsorbtivă și de schimb ionic a doi zeoliți cu conținut ridicat de siliciu: mordenitul și ZSM-5. Compoziția lor chimică poate fi redată prin următoarele formule oxidice: 10 $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6-7\ H_2O$ [1] și 5—8000 $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (TPA, Na_2)_2O \cdot y\ H_2O$ [2, 3].

Mordenitul conține două tipuri de pori, de formă eliptică, paraleli la axa cristalografică *b*, cu dimensiunile 2,9×5,7Å, și paraleli la axa *c* de 6,7×7Å. Structura zeolitului ZSM-5 include pori eliptici, paraleli la planul [010] și cu dimensiunile de 5,4× ×5,6Å. Un alt tip de pori are formă sinusoidală, paraleli cu planul [100] și cu dimensiunile 5,1× ×5,4Å [4].

Partea experimentală

Probele de mordenit (NaM) și NaZSM-5 au fost obținute din soluții de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu. În toate sintezele s-a utilizat silicat cu modulul $SiO_2/Na_2O = 2,7$. Pentru sinteza mordenitului s-a plecat de la un gel aluminosilicic, a cărei compoziție corespunde rapoartelor molare: $SiO_2/Al_2O_3 = 15$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1,8$ și $H_2O/Al_2O_3 = 400$. Gelul aluminosilicic, obținut prin adăugarea soluției de sulfat peste cea de silicat și hidroxid, a fost bine omogenizat prin agitare timp de 2 ore, după care a fost supus cristalizării în autoclavă, cu agitare intermitentă, la temperatura de 200—210°C și presiune autogenă. După cristalizare, mordenitul a fost separat prin filtrare și spălare cu apă distilată pînă la îndepărtarea totală a ionului sulfat.

Pentru sinteza NaZSM-5 materiile prime folosite au fost silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, hidroxip

Dr. chim. PETRU ONU, dr. chim. DUMITRU GÂNJU și dr.chim. NICOLAE NAUM, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

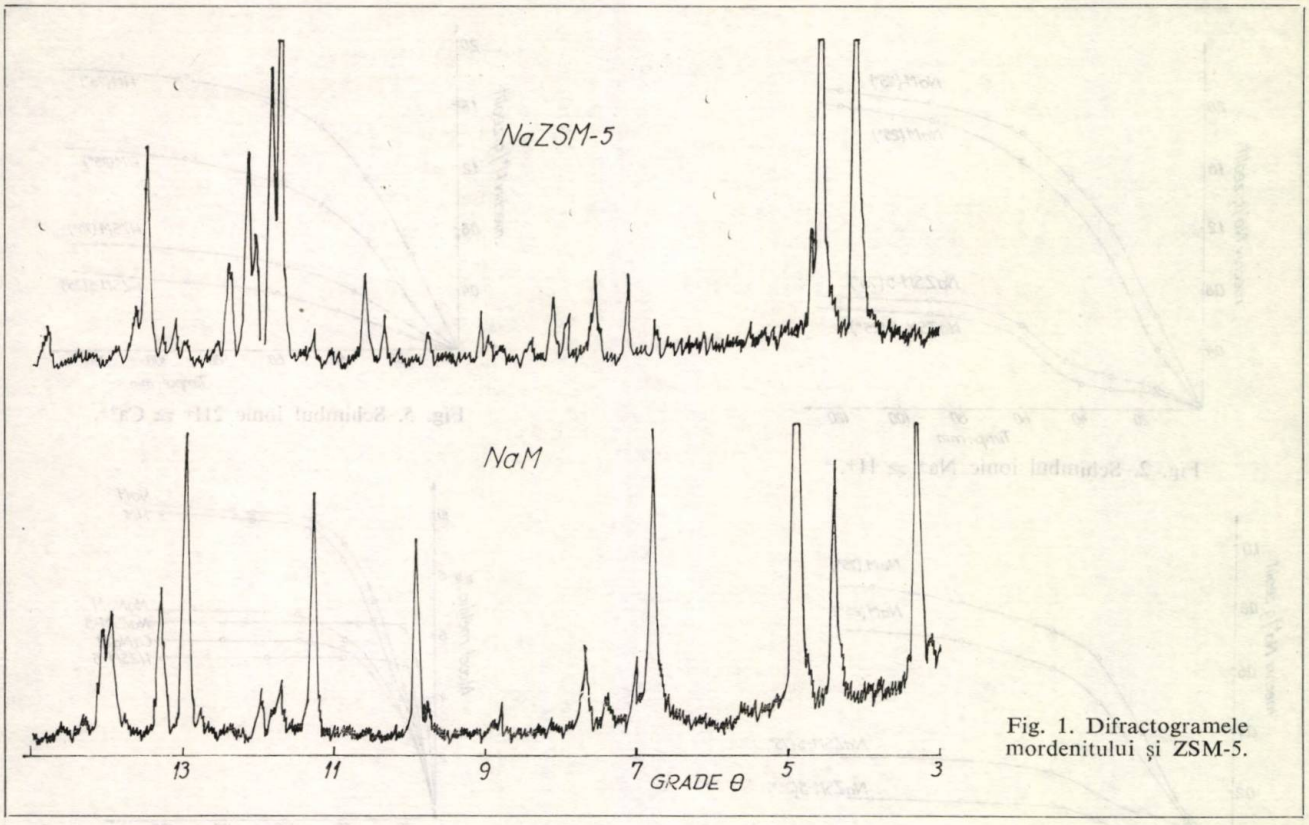


Fig. 1. Difractogramele mordenitului și ZSM-5.

de sodiu, alcool etilic, amoniac, apă distilată [5]. Dozarea materiilor prime s-a făcut astfel încît gelul aluminosilicic să prezinte compoziția: $SiO_2/Al_2O_3 = 94$; $Na_2O/Al_2O_3 = 8{,}7$; $C_2H_5OH/Al_2O_3 = 73$; $NH_4OH/Al_2O_3 = 57$; $H_2O/Al_2O_3 = 3870$. Coprecipitatul bine omogenizat a fost supus cristalizării în autoclavă și prelucrat în condițiile utilizate la mordenit. Probele obținute au fost uscate timp de 4 ore la 100—110°C, după care au fost luate în studiu. Analiza calitativă a probelor a indicat următoarele compoziții chimice: mordenit — $SiO_2/Al_2O_3 = 10{,}1$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1{,}02$ și ZSM-5 $SiO_2/Al_2O_3 = 65{,}4$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1{,}04$. Puritatea mordenitului și a ZSM-5 a fost determinată prin difracția razelor X, (fig. 1). Din figura 1 reiese că ambele probe sînt bine cristalizate, toate vîrfurile fiind perfect conturate. Mordenitul cristalizează în sistemul cubic, iar ZSM-5 în sistemul ortorombic.

Pe probele de mordenit și ZSM-5, saturate cu vapori de apă, la 20—22°C, s-a făcut schimb ionic și adsorbție statică de apă, alcool metilic, *n*-hexan și benzen. Schimbul ionic s-a efectuat la temperaturile de 20 și 75°C, folosind pentru schimb ionii de H^+, Ca^{2+} și Mg^{2+}. Pentru ionul H^+ s-a folosit o soluție de acid sulfuric, iar pentru calciu și magneziu, clorurile respective. Soluțiile utilizate pentru schimb au avut concentrația 0,1 *n*. Raportul de amestecare, zeolit/soluție a fost menținut la valoarea 1g/10 cm^3. În urma schimbului $Na^+ \rightleftarrows H^+$, practic toți ionii de sodiu au fost înlocuiți cu cei de hidrogen, obținîndu-se HM și HZSM-5. Pe proba de HM s-au făcut recationizări cu Ca^{2+}.

Probele de NaM, NaZSM-5, precum și cele obținute prin schimb ionic au fost activate la 350°C, timp de 4 ore, după care au fost utilizate pentru adsorbția statică de apă, alcool metilic, *n*-hexan și benzen, la temperatura de 20°C. Determinările de sodiu s-au făcut flamfotometric, iar cele de calciu și magneziu, cu complexon III.

Rezultate și discuții

Datele experimentale privind schimbul ionic, (fig. 2 — 4, unde în ordonată s-a trecut cantitatea de sodiu care a participat la schimb, pentru un anumit timp de contact), indică faptul că mordenitul, indiferent de temperatură, are o capacitate de schimb mai mare decît ZSM-5.

Capacitatea și viteza de schimb mare se explică prin faptul că mordenitul are un conținut de sodiu mai mare (2,15 mechiv.g^{-1} pentru mordenit și 0,85 mechiv.g^{-1} pentru ZSM-5) și pori mai largi. La un timp de contact de 3 ore și temperatura 75°C, mordenitul schimbă aproximativ 90% din sodiu, iar ZSM-5 80%. Pentru ca schimbul ionic $Na^+ \rightleftarrows H^+$ să fie total, este necesar ca tratarea cu acid să se facă în trei etape, gradul de schimb pentru ambii zeoliți crescînd la aproximativ 98—99% la a doua tratare și la 100% în a treia. Viteza de schimb crește odată cu temperatura pentru toate tipurile de cationi, în special pentru schimbul cu magneziu și calciu. Pentru același timp de contact și aceeași temperatură, gradul de schimb pentru cei trei cationi scade în ordinea $H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Capacitatea de schimb pentru magneziu este mai mare decît cea a calciului, deoarece magneziul are o rază ionică mai mică și se deplasează mai ușor prin porii mordenitului și ai ZSM-5.

În cazul ZSM-5, indiferent de temperatura de lucru și natura cationului de schimb, pentru o durată de contact de 40—60 min și un grad de schimb de

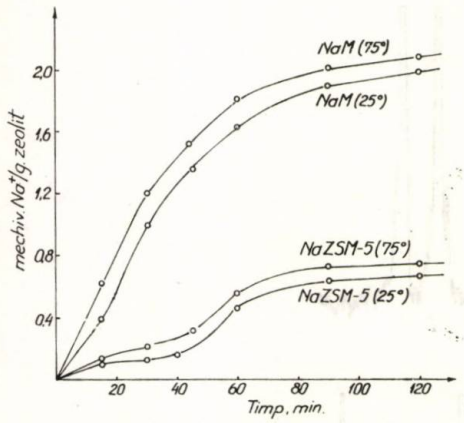


Fig. 2. Schimbul ionic $Na^+ \rightleftarrows H^+$.

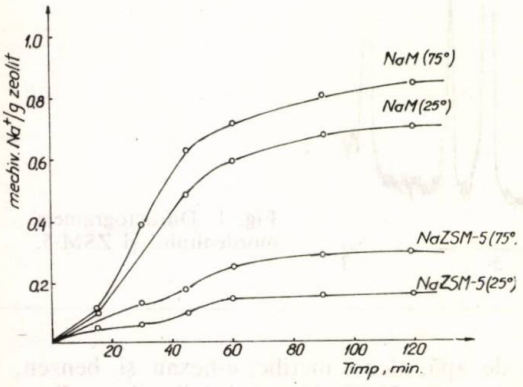


Fig. 3. Schimbul ionic $2Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$.

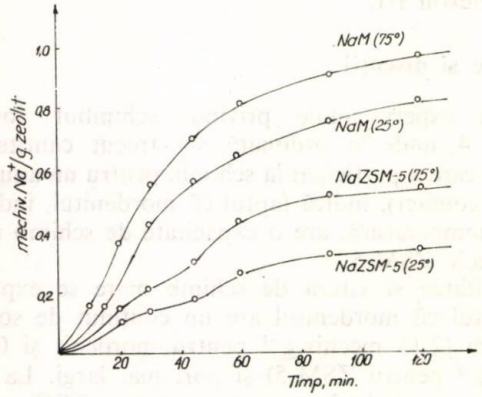


Fig. 4. Schimbul ionic $2Na^+ \rightleftarrows Mg^{2+}$.

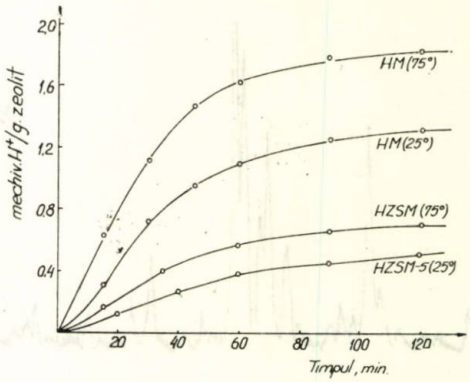


Fig. 5. Schimbul ionic $2H^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$.

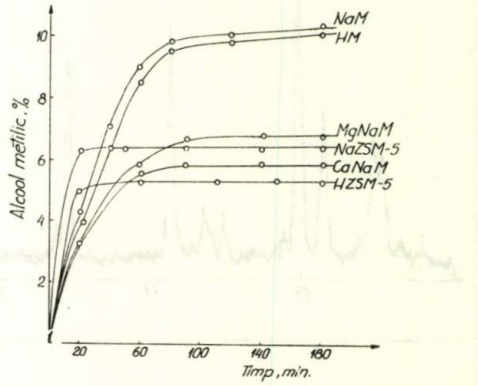


Fig. 6. Adsorbția alcoolului metilic la 20°C.

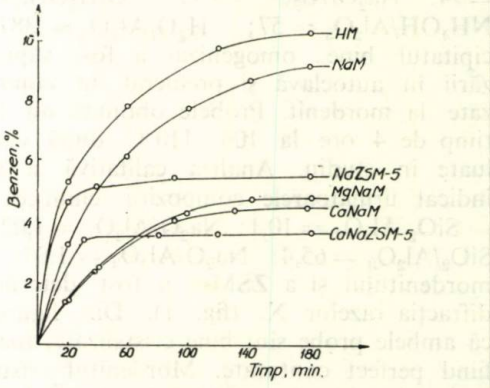


Fig. 7. Adsorbția *n*-hexanului la 20°C.

aproximativ 0,2—0,15 mechiv./g. zeolit, toate izotermele de schimb prezintă o inflexiune, ce corespunde unei creșteri a vitezei de schimb. În structura zeolitului ZSM-5, un număr apreciabil de cationi, sau în totalitate, sînt localizați în interiorul celor două tipuri de pori, cu secțiunea de $5,4 \times 5,6$ și $5,1 \times 5,4$ Å [4]. Prin participarea la schimb a 0,2—0,25 mechiv. Na^+/g.zeolit, diametrul cinetic al acestor pori se mărește, crește difuziunea cationilor de schimb sprc pozițiile unde se găsesc și ceilalți cationi de sodiu și, ca urmare, se modifică și gradul de schimb. Pe probele de HM și HZSM-5 obținute prin schimb ionic $Na^+ \rightleftarrows H^+$, în trei etape, în care practic tot sodiul a fost înlocuit cu protoni, s-au făcut determinări de recationizare ca Ca^{2+}. În acest scop s-au folosit o soluție de $CaCl_2$ 0,1 *n* și un raport de amestecare 10 cm³ sol./g.zeolit. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 5, unde în ordonată s-a trecut cantitatea de protoni, exprimată în mechiv., care a participat la schimb. Comparînd izotermele din figura 5 și 3 se constată că schimbul ionic $2 H^+ \rightleftarrows \rightleftarrows Ca^{2+}$ se desfășoară mai ușor decît $2 Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$. Acest lucru se poate explica prin faptul că HM și HZSM-5 conțin pori de dimensiuni mai mari decît NaM și NaZSM-5, deoarece raza covalentă a hidrogenului este mai mică. Cationii polivalenți stabili-

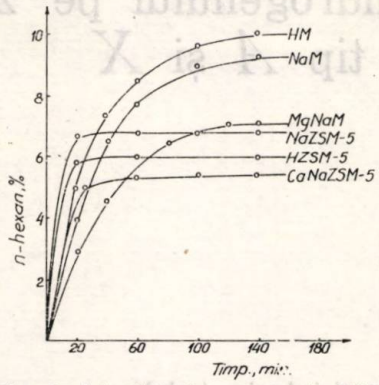


Fig. 8. Adsorbția benzenului la 20°C.

zează structura zeoliților și sînt utilizați la obținerea catalizatorilor. Cunoscînd izotermele de schimb ionic, pot fi obținuți catalizatori cu aciditate și activitate diferite.

Pe unele din probele luate în studiu s-au făcut și determinări privind efectul cationilor asupra adsorbției statice a apei, alcoolului metilic, *n*-hexanului și benzenului, produse ale căror molecule au diametrul critic de 2,65; 4,4; 4,9 și, respectiv, 5,85Å [2]. Din figurile 6, 7 și 8 se constată că pentru toți reactivii adsorbiți probele de HM și NaM au cea mai mare capacitate de adsorbție. Ambii cationi au raza ionică mică, și, ca urmare, volumul rămas pentru adsorbție este mai mare. Izotermele de adsorbție a apei sînt identice sau foarte asemănătoare cu cele ale alcoolului metilic, ambii compuși avînd molecule mai mici în raport cu secțiunea porilor din mordenit și ZSM-5. Pentru toate tipurile de cationi, probele de ZSM-5 au o capacitate de adsorbție mai mică decît cele de mordenit, în special pentru benzen.

Deși zeolitul ZSM-5 are pori cu o secțiune de 5,4×5,6 și 5,1×5,4,Å totuși adsoarbe 3,5—5,5% benzen în funcție de cationul prezent în structură. Capacitatea de adsorbție a NaZSM-5 este comparabilă cu a CaNaM și MgNaM. Probele de ZSM-5 adsorb mai bine în primele 20—30 min. de contact, după care adsorbția decurge foarte încet. Acest tip de izoterme este caracteristic zeoliților cu pori mici, unde viteza de adsorbție este puternic influențată de difuziunea moleculelor prin interiorul porilor.

Concluzii

Mordenitul sintetic are o capacitate de schimb ionic mai mare decît ZSM-5, iar viteza de schimb pentru ambii zeoliți descrește în ordinea $H^+ > > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Capacitatea de adsorbție a mordenitului și ZSM-5 depinde de forma cationică în care se găsesc și este mai mare pentru H^+ și Na^+. Zeolitul ZSM-5 adsoarbe 3,5—5,5% benzen, depinzînd de cationul prezent în structură. Izotermele de adsorbție pe ZSM-5 sînt caracteristice zeoliților cu pori mici, unde capacitatea de adsorbție este influențată puternic de difuziune.

Bibliografie

1. SAND, L. B. „Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 71.
2. BRECK, D. W. „Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use" New-York, 1974, p. 51.
3. OLSON, D. H., HAAG, W. O. și LAGO, R. M., J. Catal. **61**, 1980, p. 390.
4. OLSON, D. H., KOKOTAILO, G. T., LAWTON, S. L. și MEIER, W. M., J. Phys. Chem. **85**, **15**, 1981, p. 2238.
5. PLANK, Ch. J., WOODBURY, E., ROSINSKI, J., RUBIN, M. K. și CYNWYD, B., Brevet S.U.A. 4175114, 1979.

Intrat în redacție: 11.II.1983

recenzii

M. D. DIAROV., K. T. TUHFATOV, G. S. UTARBAEV și L. N. MOROZOV. Kaliinîe soli Cazahstana, **Sărurile de potasiu din Cazahstan.** Ed. Nauka, Alma-Ata, 1983, 216 p.

Lucrarea recenzată subliniază necesitatea obținerii de îngrășăminte minerale pentru agricultură, în cantități sporite și prezintă căile de ridicare a calității îngrășămintelor minerale, un rol important acordîndu-se măririi producției de îngrășăminte potasice.

Uniunea Sovietică dispune de materii prime pentru dezvoltarea diferitelor ramuri ale industriei chimice, cum ar fi industria potasiului, a borului, a magneziului etc.

În prezent, cerințele de îngrășăminte potasice ale agriculturii sînt satisfăcute de bazinele de săruri dispuse în partea europeană a țării. Rezervele de bază ale acestora permit producerea îngrășămintelor potasice cu conținut de clor și nu asigură economia cu săruri de potasiu, sub formă de sulfați.

Imensele suprafețe cultivate din Cazahstan necesită introducerea, într-o mai mare măsură, a îngrășămintelor potasice, sub formă de sulfați. Aceasta are ca urmare introducerea în producția industrială a rezervelor proprii, din baza de materii prime locale. Pe teritoriul Republicii Cazahstan, au fost descoperite trei bazine cu rezerve de săruri de potasiu, sodiu și magneziu. Unul dintre aceste bazine, și, în același timp, unul dintre cele mai mari din lume, este bazinul depresiunii din vecinătatea Mării Caspice. Aici se află rezerve geologice de săruri de potasiu, care prezintă interes industrial și se evaluează la aproximativ 310 mrd. t.

În această lucrare, care este de fapt o monografie, sînt strînse materiale disparate, privind componența geologică a regiunilor bogate în zăcăminte de săruri, sînt descrise condițiile de formare a acestora, sînt expuse legile după care se repartizează sărurile de potasiu. La baza monografiei, stau date din literatură, rezultatele lucrărilor de prospectare, efectuate în ultimii ani, și rezultatele cercetărilor efectuate de autori.

Bogatul material prezentat este cuprins în patru capitole. Capitolele 1 și al 2-lea prezintă principalele bazine de zăcăminte de săruri, în general, și de săruri de potasiu, în particular. Capitolul al 3-lea prezintă criteriile de căutare a sărurilor de potasiu, iar capitolul al 4-lea prezintă tehnologia de prelucrare a sărurilor de potasiu din zăcămintele Cazahstanului Criteriile de căutare a sărurilor de potasiu trebuie să se bazeze pe reprezentările creatoare contemporane, fundamentate științific, privind formarea halogenurilor, pe particularitățile genetice și pe legile geochimice de formare a zăcămintelor. Generalizarea regularităților regionale, locale și geochimice de formare a zăcămintelor de săruri de potasiu a permis să se elaboreze criteriile generale structurale, tectonice, paleogeografice și geochimice de căutare a sărurilor de potasiu. Astfel, drept criteriu de bază de căutare a sărurilor de potasiu se recomandă folosirea particularităților de formare a rocilor, în complexul superior de sulfați. Lucrarea se adresează geologilor, geochimiștilor, chimiștilor, și anume, celor care se ocupă cu căutarea și studiul zăcămintelor de săruri și cu prelucrarea materiei prime.

Experiența specifică regiunii Cazahstanului și rezultatele obținute se pot extinde și la alte regiuni bogate în zăcăminte, pot folosi la elaborarea unor tehnologii înaintate, care să permită extragerea și utilizarea minereurilor bogate în săruri și a componentelor acestora.

MARGARETA CRAIU

NECULAI BÎLBĂ
VASILE ABABI

Adsorbția hidrogenului pe zeoliți sintetici de tip *A* și *X*

C.Z.: 661.961:661.183.6

S-a cercetat adsorbția hidrogenului pe zeoliți sintetici de tip A și X, în diverse forme cationice, la temperatura de 78 K și presiunea de saturație. Formele cationice studiate au fost obținute pe calea schimbului ionic din soluții conținînd săruri cu Li^+, K^+, Ag^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+} și Ni^{2+}. Sorbția hidrogenului nepolar în cavitățile polare ale zeoliților este determinată de structura zeolitului și de natura cationilor metalici prezenți. Zeolitul NaX adsoarbe mai mult hidrogen decît zeolitul NaA, în concordanță cu porozitatea lui. Influența cationilor — prin dimensiunea și puterea lor de polarizare — este mai semnificativă pentru zeolitul de tip A, ai cărui pori, de ~4,2 Å, pot fi blocați total, ca în cazul K^+, la un grad de schimb de 25%. Capacitatea reală de adsorbție pentru hidrogen, determinată din izotermele de adsorbție, este mai mică decît capacitatea maximă determinată cu ajutorul relației Gurvisch.

The adsorption of hydrogen on A and X type synthetic zeolites under different cationic forms was investigated at a temperature of 78 K and saturation pressure. The cationic forms studied were obtained by means of ionic exchange from solutions containing salts with Li^+, K^+, Ag^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+}. The sorption of nonpolar hydrogen in the zeolites polar holes is determined by the zeolite structure and by the nature of metallic cations existing there. The NaX zeolite adsorbs more hydrogen than the NaA one, in accordance with their porosity. The influence of cations, by their size and polarization power, is more significant in the case of the A type zeolite, whose pores of ~4.2 Å can be completely blocked, like in the case of K^+ at an exchange degree of 25%. The real adsorption capacity for hydrogen, as determined from the adsorption isotherm is lower than the maximum capacity determined by means of the Gurvisch relation.

Была изучена адсорбция водорода на синтетические цеолиты типа А и Х в различном катионном виде, при температуре 78 К и давлении насыщения. Изученные катионные виды были получены ионным обменом в растворах, содержащих соли Li^+, K^+, Ag^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. Сорбция неполярного водорода в полярные пустоты цеолита зависит от структуры последнего и природы присутствующих металлических катионов. Цеолит NX адсорбирует больше водорода чем цеолит NaA, в соответствии с их пористостью. Влияние катионов-своими размерами и способностью к поляризации — более существенно у цеолита типа А, поры которого (~4,2 Å могут полностью блокироваться, как например в случае K^+ при степени обмена 25%. Реальная способность адсорбции водорода, полученная из изотерм адсорбции меньше чем максимальная способность, расчитанная с помощью соотношения Гирвиша.

Hidrogenul constituie în prezent una dintre posibilitățile de conservare a energiei, iar datorită ușurinței cu care arde, este considerat un combustibil potențial al viitorului.

Obținerea hidrogenului pe cale industrială are încă la bază resursele naturale epuizabile — petrolul și gazele naturale — însă o atenție tot mai mare se acordă fabricării lui prin electroliza sau descompunerea termochimică a apei.

Unele proprietăți fizice mai importante sînt prezentate în tabelul 1 [1].

Datorită difuziunii foarte rapide, depozitarea și transportul hidrogenului se realizează în condiții speciale. Principalele tehnici de depozitare a hidrogenului au la bază compresia, lichefierea sau formarea hidrurilor metalice [2—3].

Dr. chim. NECULAI BÎLBĂ și dr. ing. VASILE ABABI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚI FIZICE ALE HIDROGENULUI

Dimensiuni van der Waals, Å	Densitate, 0°C, 1atm g/l	Temperatura de lichefiere, °C, 1 at	Densitatea la —252,8°C, g/l	Temperatura de topire, °C	Temperatura critică, °C	Presiunea critică, atm	Volum critic, cm³/mol
3,1×2,4	0,08987	—252,7	0,0709	—259,4	— 240,2	12,8	64,14

O atenție deosebită a fost acordată reținerii hidrogenului prin adsorbție chimică sau fizică pe solide neporoase și poroase. Adsorbanții cei mai eficienți s-au dovedit a fi zeoliții naturali și sintetici, ai căror pori de acces sînt uniformi și au dimensiuni de ordinul mărimilor moleculare.

S-au efectuat cercetări cu privire la adsorbția hidrogenului la temperatură joasă [4—7], la separarea izotopilor hidrogenului [8—13], precum și la conversia orto-$H_2 \rightleftarrows$ para-H_2 [14—16] pe zeoliți NaA, CaA, NaX, NaY, mordenit și levinit. În cazul amestecului H_2—D_2, are loc o reținere preferențială a deuteriului, ceea ce permite îmbogățirea amestecului pînă la separarea componentelor. Pe baza factorului de separare $\alpha = X_{D_2}/X_{H_2} // Y_{D_2}/Y_{H_2}$ determinat la —198°C și 750 mm Hg, s-a obținut următoarea serie a eficacității:

NaA	>	NaX	>	CaA	>	silicagel	>	cărbune activ
α = 2,54		2,16		2,00		1,47		1,25

Utilizînd tehnica cromatografiei de gaze, pe o coloană cu zeolit CaA, s-a reușit, la —196°C, să se analizeze calitativ și cantitativ și să se separe speciile moleculare H_2—HD—D_2 sau H_2—HT—T_2 iar, pe o coloană cu NaX (lipsit de ionii Fe^{3+}) s-au putut separa *o*-H_2 și *p*-H_2. În cazul adsorbției pe zeoliți a hidrogenului „normal", format din 75% *o*-H_2 și 25% *p*-H_2, se constată o reținere preferențială a izomerului orto, iar dacă zeolitul conține cationi paramagnetici (Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Nd^{3+}) are loc conversia *o*-$H_2 \rightleftarrows$ *p*-H_2.

În ultimul timp, în special zeoliții cu pori sub 4Å, sînt folosiți pentru încapsularea hidrogenului la temperaturi și presiuni ridicate [17—20], în vederea stocării lui, capacitatea lor de reținere fiind comparabilă cu cea a hidrurilor metalice.

Eficiența utilizării zeoliților în procesul de sorbție și separare depinde de structura lor cristalochimică, de natura, raza, conținutul și poziția cationilor în structură.

În această lucrare se urmărește adsorbția hidrogenului pe zeoliți sintetici de tip *A* și *X*, în diverse forme cationice, la temperaturi între 25 și —195°C și presiune pînă la 760 mm Hg.

Partea experimentală

Drept adsorbanți s-au folosit zeoliții sintetici de tip Na*A* și Na*X* sub formă de pulbere cristalină, în care, pe calea schimbului ionic, cationii Na^+ au fost înlocuiți cu Li^+, K^+, Ag^+, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Ca^{2+}. În acest scop, zeolitul inițial Na*A* sau Na*X* s-a contactat în două etape, timp de 8 ore la temperatura camerei și 8 ore la 80°C, cu soluția 0,1 N a cationului de schimb. Probele obținute au fost analizate pentru determinarea gradului de schimb și a stabilității structurii cristaline. În acest fel, s-au obținut zeoliți cu gradul de schimb maxim posibil pentru cationul respectiv. În cazul schimbului $Na^+ \rightleftarrows K^+$ pe zeolitul Na*A*, s-au preparat trei probe având gradul de schimb al sodiului de 15, 25, și 100%, iar în cazul schimbului $2\,Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$, pentru obținerea zeolitului Ca*A*, s-a realizat un grad de shimb de 75%.

Zeoliții astfel preparați au fost activați prin încălzire la 350°C, sub vacuum de 10^{-3} mm Hg, timp de 5 ore, după care s-au răcit la temperatura azotului lichid.

Hidrogenul întrebuințat pentru adsorbție, avînd puritatea de 99,9%, a fost purificat pe cărbune activ, la temperatura de —195°C.

Adsorbția hidrogenului s-a determinat gravimetric cu ajutorul unei instalații Termograv-Aminco prevăzută cu o spirală foarte sensibilă și cu înregistrare automată a deformației.

Rezultate și discuții

Izotermele de adsorbție a hidrogenului pe zeoliți de tip *A* și *X* în diverse forme cationice sînt reprezentate în figurile 1 și 2.

Hidrogenul, ale cărui molecule sferocilindrice sînt nepolare și foarte mici, se adsoarbe repede și complet reversibil în interiorul zeoliților la temperatura azotului lichid. Viteza de adsorbție este determinată de difuziunea intracristalină, iar izotermele obținute sînt de tipul Langmuir.

În general, hidrogenul este un gaz care se comportă slab la adsorbție pe solide [21]. Dintre metale, cea mai mare putere adsorbantă o are paladiul, de care

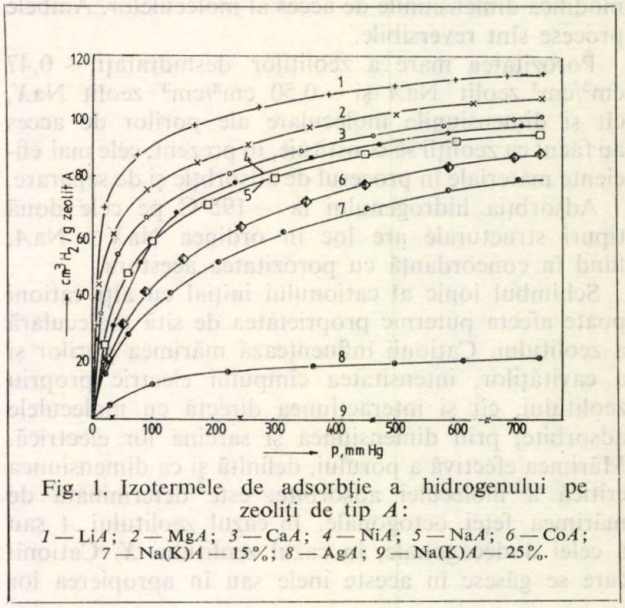


Fig. 1. Izotermele de adsorbție a hidrogenului pe zeoliți de tip *A*:
1 — Li*A*; *2* — Mg*A*; *3* — Ca*A*; *4* — Ni*A*; *5* — Na*A*; *6* — Co*A*; *7* — Na(K)*A* — 15%; *8* — Ag*A*; *9* — Na(K)*A* — 25%.

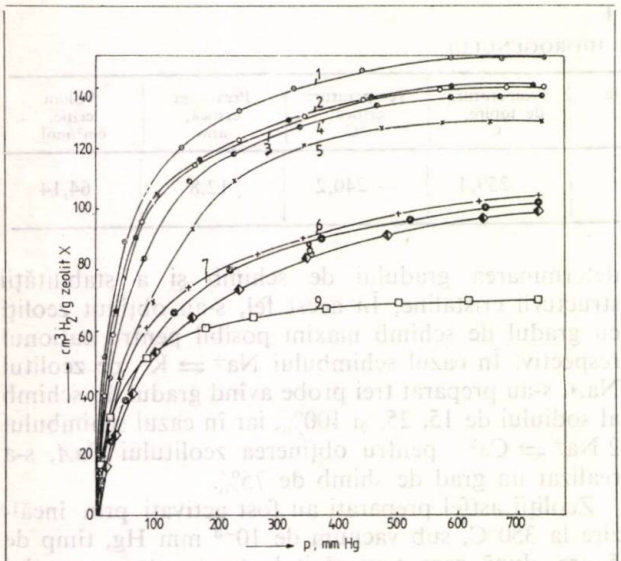


Fig. 2. Izotermele de adsorbție a hidrogenului pe zeoliți de tip *X*:
1 — Mg*X*; *2* — Co*X*; *3* — Ni*X*; *4* — Li*X*; *5* — Na*X*; *6* — Ag*X*; *7* — Ca*X*; *8* — Na(K)*X* — 25%; *9* — H*X*.

se leagă prin chemosorbție, iar dintre oxizii metalici, cei de paladiu și de argint, care îl reține chiar la temperatura camerei. Adsorbția fizică pe silice, alumină, cărbune activ, la temperatura azotului lichid, nu depășește 40—60 cm^3/g.

Capacitatea de adsorbție, determinată pe baza izotermelor experimentale, este influențată de structura zeolitului, de cationii metalici prezenți, precum și de gradul de schimb. Rețeaua tridimensională cristalină a zeoliților conține cavități care comunică între ele prin pori, ale căror dimensiuni sînt controlate de cationi. Atît porii, cît și cavitățile au geometrie constantă ca formă și dimensiuni. În condiții normale, în cavități și în porii de acces se găsesc apa zeolitică și cationii unui metal, cationi necesari pentru compensarea sarcinii excedentare negative a fiecărui tetraedru $[AlO_4]^-$. Forma cationică inițială cea mai răspîndită este cea a ionului Na^+. Prin activare termică se îndepărtează apa, iar prin schimb ionic se modifică dimensiunile de acces al moleculelor. Ambele procese sînt reversibile.

Porozitatea mare a zeoliților deshidratați, ~ 0,47 cm^3/cm^3 zeolit Na*A* și ~ 0,50 cm^3/cm^3 zeolit Na*X*, cît și dimensiunile moleculare ale porilor de acces au făcut ca zeoliții să constituie, în prezent, cele mai eficiente materiale în procesul de adsorbție și de separare.

Adsorbția hidrogenului la —195°C pe cele două tipuri structurale are loc în ordinea Na*X* > Na*A*, fiind în concordanță cu porozitatea acestora.

Schimbul ionic al cationului inițial cu alți cationi poate afecta puternic proprietatea de sită moleculară a zeolitului. Cationii influențează mărimea porilor și a cavităților, intensitatea cîmpului electric propriu zeolitului, cît și interacțiunea directă cu moleculele adsorbite, prin dimensiunea și sarcina lor electrică. Mărimea efectivă a porului, definită și ca dimensiunea critică a moleculei adsorbite, este determinată de mărimea feței octogonale, în cazul zeolitului *A* sau a celei dodecagonale, în cazul zeolitului *X*. Cationii care se găsesc în aceste inele sau în apropierea lor pot reduce efectiv dimensiunea porilor dacă raza lor ionică este mai mare decît a Na^+, sau pot crește efectiv dimensiunea lor dacă raza ionică este mai mică.

În figurile 3 și 4 s-a reprezentat adsorbția maximă a hidrogenului la —195°C și 746 mm Hg, în funcție de raza cationului prezent în zeoliții de tip *A* și *X*.

Se constată că afinitatea hidrogenului față de zeolit descrește cu creșterea razei cationului.

Ionii Li^+, avînd raza ionică 0,6Å, mai mică decît cea a Na^+, de 0,95 Å, sînt atrași mai puternic de către rețeaua ionică a zeolitului, prin forțe coulombiene și de polarizare, ceea ce determină creșterea volumului liber al zeolitului, precum și a dimensiunii porilor de acces. În consecință, zeolitul Li*A* prezintă adsorbție maximă pentru hidrogen (curba *1* fig. 1).

Ionii K^+, avînd raza ionică 1,33 Å, mai mare decît a Na^+, pot închide parțial sau total difuziunea moleculelor de hidrogen în interiorul zeolitului. Astfel, zeolitul Na*A* cu 15% ioni Na^+, schimbați cu K^+, adsoarbe numai 80 cm^3 H_2/g zeolit deshidratat (curba *7* fig. 1) în timp ce zeolitul cu 25% ioni Na^+ schimbați cu K^+ nu adsoarbe deloc hidrogen (abscisa 9, fig. 1).

Ionii Ca^{2+}, cu raza ionică 0,99Å, apropiată de cea a Na^+, măresc dimensiunea porilor de acces de la ~ 4,2 la 5Å, iar datorită intensității mai mari a cîmpului electric propriu are loc o creștere a adsorbției, astfel că adsorbția este mai mare pe Ca*A* față de Na*A*.

În cazul adsorbției hidrogenului pe zeoliți de tip *X*, influența cationilor se manifestă doar prin creșterea sau scăderea capacității de adsorbție, fără a se reduce complet. Astfel, înlocuirea Na^+ prin Ca^{2+}

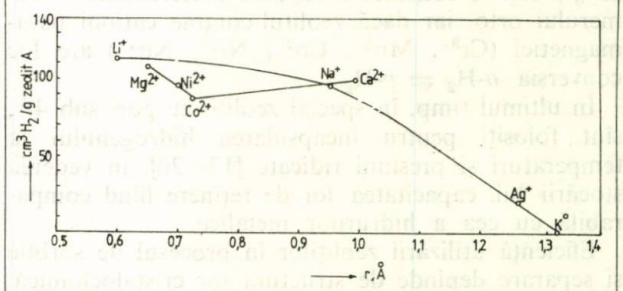


Fig. 3. Adsorbția hidrogenului pe zeoliți *A* în funcție de raza ionică a cationului metalic.

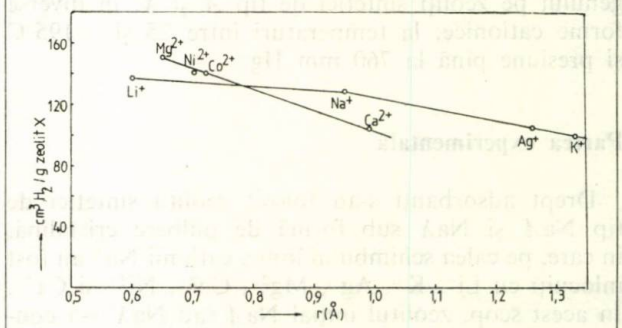


Fig. 4. Adsorbția hidrogenului pe zeoliți *X* în funcție de raza ionică a cationului metalic.

determină reducerea diametrului cavității de la 13 la 10 Å (adsorbția $NaX > CaX$), iar înlocuirea Na^+ prin K^+ determină reducerea diametrului efectiv al porilor de la 8—9 la 7 Å (adsorbția $NaX > KX$). O situație deosebită o prezintă zeolitul X în forma H^+. Deși raza ionului H^+ este mult mai mică, totuși, probabil datorită interacțiunii de repulsie, adsorbția hidrogenului este mai redusă.

Afinitatea hidrogenului față de zeoliți este în funcție de puterea de polarizare a cationilor.

Capacitatea maximă de adsorbție a hidrogenului pe zeoliți poate fi apreciată cu ajutorul relației Gurvisch, presupunînd că întregul volum liber al zeolitului ar fi ocupat cu hidrogen lichid:

$$x_a = V_1 \cdot d_H \text{ (g } H_2\text{/g zeolit deshidratat)}$$

unde:

x_a este masa hidrogenului adsorbit, g H_2/g zeolit;

V_1 — volumul liber al zeolitului, cm^3/g zeolit deshidratat;

d_H — densitatea hidrogenului lichid.

Pentru determinarea volumului liber al zeoliților s-au folosit datele din tabelul 2.

Tabelul 2

DATE PENTRU DETERMINAREA VOLUMULUI LIBER AL ZEOLIȚILOR

Zeolitul	Volumul unei celule elementare, Å³	Volumul liber al unei celule elementare, Å³	Nr. celule elementare/g zeolit	Volumul liber al zeolitului, cm³/g
NaA	1 870	883	$3{,}58 \times 10^{20}$	0,31610
CaA	1 843	895	$3{,}58 \times 10^{20}$	0,32040
NXa	15 540	7 780	$0{,}45 \times 10^{20}$	0,35010

Cu ajutorul relației Gurvisch s-au calculat valorile maxime ale adsorbției, care sînt de 0,0224, 0,0227, 0,02482 gH_2/g zeolit NaA, CaA, Na X deshidratat, în condiții normale.

Valorile determinate experimental reprezintă numai circa 40% din capacitatea maximă de adsorbție a zeolitului A și circa 50% în cazul zeolitului X.

Concluzii

— Zeoliții de tip A și X adsorb rapid și complet reversibil hidrogenul molecular la temperatura azotului lichid.

— Sorbția hidrogenului nepolar, în cavitățile polare ale zeoliților, este determinată de natura zeolitului și a cationilor metalici.

— Sorbția hidrogenului descrește cu creșterea densității cationice, deoarece cationii tind să închidă parțial porii de acces.

— În interiorul cristalelor de zeolit, hidrogenul manifestă un anumit grad de mobilitate, determinat de dimensiunea moleculei și cea a porilor și cavităților.

— Adsorbția hidrogenului are loc prin mecanism fizic, fără a se atinge condensarea capilară.

Bibliografie

1. YAWS, C. L., SETTY, H. S. N., HOPPER, J. R., LUNA, V., Chem. Eng., **20**, 1975, p. 99.
2. CUMMINGS, D. L., POWERS, G. J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **13**, nr. 2, 1974, p. 182.
3. GREGORY, D. P., 168ht National Meeting American Chem. Soc. Div. of Fuel Chem., **19**, nr. 4, 1974, p. 93.
4. BASMADJIAN, D., Can. J. Chem., **38**, 1960, p. 141.
5. BENSON, J. E., BOUDART, M., J. Catal., **8**, 1967, p. 93.
6. BRESLAVETS, K. G., GRIGOROVA, R. K., KOGAN, V. S., KOLOBRODOV, V. G., Vopr. At. Nauki Tekh., Ser. Obsch. Yad. Fiz. **14**, 1980, p. 96.
7. JAECKEL, M., BARTEL, R., Exp. Tech. Phys. **28**, nr. 2, 1980, p. 153.
8. OHKOSHI, S., FUJITA, Y., KWAN, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 1958, p. 771.
9. OHKOSHI, S., TENMA, S., FUJITA, Y., KWAN, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **31**,, 1958, p. 772; **31**, 1958, p. 773.
10. PHILLIPS, T. R., OWENS, D. R., HAMLIN, A. G., Nature, **192**, 1961, p. 1067.
11. PANCHENKOV, G. M., TOLMACHEV, A. M., ZOTOVA, T. V., Russian J. Phys. Chem., **38**, nr. 5, 1964, p. 1361.
12. HEYLEN, C. F., JACOBS, P. A., UYTTERHOEVEN, J. B., J.C.S. Chem. Comm., **6**, 1974, p. 194.
13. ZHUN, G. G., GLADCHENKO, G. O., Zh. Fiz. Kim., **50**, nr. 10, 1976, p. 2712.
14. BACHMANN, L., BECHTOLD, E., CREMER, E., J. Catal., **1**,1962, p. 113.
15. BROWN, D. E., ELEY, D. D., RUDHAM, E. J. Catal., **16**, 1970, p. 292; **29**, 1977, p. 246.
16. ZHUN, G. G., BLAGOI, Yu. B., Russian J. Phys. Chem., **47**, nr. 1, 1973, p. 154.
17. * * * Yeda Research and Development Co. Ltd. Istaeli, 49129, 1978; C.A, **92**, 132085r, 1980.
18. TURI, P. L., LAKNER, J. F., Energy Res. Abstr. **5** nr. 8, 1980, p. 11406; C.A. **93**, 98475 b, 1980.
19. FRAENKEL, D., Chem. Tech. **11**, nr. 1, 1981, p. 60.
20. FRAENKEL, D., J. Chem. Soc., Faraday Trans., **77**, nr. 9, 1981, p. 2029.
21. KAGANER, M. G., YURCHIK, L. M., Russian J. Phys. Chem., **46**, nr. 4, 1972, p. 956.

Intrat în redacție: 28.II.1983

SAVEL MATACHE

Termolabilitatea substanțelor

V. Metodă de calcul pentru evaluarea efectului de autodegradare termică în procesele de separare prin distilare și rectificare

C.Z. 66.048.34''74''

Folosind rezultatele teoretice și experimentale din lucrări anterioare, în studiul termolabilității substanțelor [4—9] se propune un nou mod de calcul, pentru aprecierea eficienței utilizării în procesul de distilare—rectificare, a produșilor termolabili, a diverselor tipuri de evaporatoare și aparate de distilare—rectificare cunoscute.

Modul de calcul propus permite evaluarea pierderilor de produși termolabili la distilarea în aparate diferite, precum și analiza comparativă a eficienței și utilității tipurilor de aparate cunoscute.

Pe baza analizei unitare a funcționării diferitelor tipuri de elemente funcționale, acestea sînt clasificate în liste de „utilitate", după efectul distructiv pe care acestea îl introduc în proces. Acest criteriu, determinat cantitativ, permite ierarhizarea obiectivă a tuturor tipurilor de echipamente cunoscute, în funcție de utilitatea acestora în procesele de prelucrare a produșilor termolabili.

For utilization efficiency estimate of various evaporators and distillation — rectification apparatus known types, using as basis the theoretical and tested results from former works concerning material heat sensitivity study [4—9], a new computation method is suggested.

The assessment of heat sensitive materials losses into the various apparatus, as well as the comparative analysis of known apparatus type efficiency and utility are allowed by this computation method.

On the basis of unitary analysis of various functional element types performance, these are classified in "the utility list" according to the distruction effect that may be introduced into the process. The impartial hierarchization of all known equipment types according to their utility during heat sensitive material processing is allowed by this criterion, measured quantitatively.

Применяя теоретические и опытные результаты предыдущих и работ по исследованию термолабильных веществ (4—9) предлагается новый метод расчета для оценки эффективности использования в процессах отгонки-ректификации термолабильных продуктов, известных различных типов испарителей и отгоно-ректификационных аппаратов.

Предлагаемый метод расчёта позволяет оценить потери термолабильных продуктов при отгонке в различных аппаратах, а также сравнительный анализ гффективности и полезности известных типов аппаратов.

На основе единого анализа работы различных типов функциональных элементов, они могут быть класифицированы по перечням « полезности » в зависимости от эффекта разрушимости или же от введения их в самый процесс. Подобный критерий количественно определенный позволяет иерархизировать объективно совокупность известных типов оборудования в зависимости от их полезности в ходе переработки термолабильных продуктов.

1. Considerații generale asupra separării prin distilare și rectificare a produșilor termolabili

Operațiile de separare și purificare avansată a produșilor termolabili, bazate pe procese de distilare—rectificare, sînt însoțite de reacții de degradare parțială a produsului prelucrat, echipamentele de distilare-rectificare comportîndu-se ca veritabile aparate de reacție.

Pentru cunoașterea și limitarea acestor procese secundare parazite, echipamentele de distilare—rectificare trebuie analizate ca sisteme de reacție.

Găsirea soluției tehnice potrivite și optimizarea acesteia se poate realiza cunoscînd, în afara datelor de bază caracteristice condițiilor de separare și purificare prin distilare—rectificare, și caracteristicile

Dr. ing. SAVEL MATACHE, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice—Săvinești

echipamentului ca „reactor chimic" în care are loc procesul de degradare a produsului termolabil.

Funcția scop, pentru o optimizare completă a unor astfel de procese, trebuie să aibă în vedere minimizarea tuturor cheltuielilor și pierderilor și ca urmare și pe cele determinate de degradarea termică în echipament.

În această lucrare se încearcă elaborarea unui mod de calcul pentru determinarea pierderilor de produs termolabil în operațiile de distilare—rectificare și elaborarea unei metode de selectare a echipamentelor potrivite pentru o problemă de separare—purificare dată.

Pentru aceasta este necesar să se stabilească criterii de evaluare a „performanțelor" echipamentelor de distilare—rectificare ca „sisteme de reacție".

Caracterizarea aparatelor de distilare—rectificare ca sisteme de reacție este legată de cunoașterea:

1 — modelului curgerii vaporilor și lichidelor în aparat (structura curenților în aparat);

2 — funcției de distribuție a duratelor de staționare a lichidului;

3 — duratei de staționare medii a lichidului;

4 — temperaturii și distribuției temperaturilor;

5 — distribuției spațiale a concentrațiilor produsului termolabil.

În cele ce urmează autorul se referă, în special, la aparatura cu funcționare continuă, în care este caracteristic regimul staționar, cu alimentare și evacuare continuă a produșilor.

Cu toată varietatea mare de tipuri constructive de aparatură de rectificare, modelele matematice tip ale structurii curenților pot fi reprezentate sub forma funcțiilor de distribuție [1, 2].

Curbele de răspuns sînt caracteristice sistemului și pot servi la caracterizarea eficacității sistemului de reacție.

2. Caracterizarea echipamentelor de distilare—rectificare a produșilor termolabili ca „aparate de reacție"

Dacă sînt analizate numai după procesele care caracterizează operația de bază, elementele funcționale ale echilpamentelor de rectificare se împart în trei categorii:

1. Elemente funcționale care realizează transformarea de fază lichid—vapori: evaporatoare, fierbătoare.

În aceste părți de aparatură, sau aparate de sine stătătoare este cedată căldura latentă de evaporare a produselor supuse prelucrării direct sau indirect prin transfer termic de la un agent de încălzire convențional.

2. Elemente funcționale care prin transfer de masă interfazic, concentrează în componente, pe baza volatilității relative, fluxurile de vapori și lichid care curg în contracurent general în aparat: talere de construcții diferite, umpluturi diferite, dispozitive mecanice de construcție variată etc.

3. Elemente funcționale care realizează transformarea de fază vapori—lichid, în vederea „formării" refluxului intern în aparat și recepției de produs de „vîrf", în stare lichidă: condensatoare, deflegmatoare.

Aparatul de rectificare, construit din asamblarea celor trei tipuri de elemente funcționale specifice, poate fi caracterizat ca un sistem de reacție complex, construit dintr-o succesiune de aparate de reacție, legate în cascadă, lucrînd în condiții de temperatură și concentrație diferite.

În cele ce urmează, se va utiliza termenul de *element funcțional al unui echipament de distilare-rectificare pentru elementul care lucrează aproximativ la aceeași temperatură, presiune și compoziție a fazei lichide, îndeplinește același rol funcțional și este delimitat spațial, de pereți sau zone libere.*

În sensul celor spuse, elementul funcțional poate fi caracterizat, prin aproximație, ca un aparat de reacție izoterm, și poate fi definit prin:

— funcția de distribuție a duratelor de staționare sau curba de răspuns;

— durata de staționare medie;

— concentrația în produs termolabil;

— temperatura;

— presiunea.

Modelul matematic care descrie funcționarea coloanei de rectificare ca sistem de reacție, rezultă din asamblarea modelelor matematice care descriu funcționarea ca aparate de reacție a elementelor funcționale componente: fierbător, talere, umpluturi, dispozitive mecanice de contactare gaz—lichid, deflegmator, condensator.

Fiecare element funcțional introduce în desfășurarea procesului de rectificare propria sa activitate distructivă, contribuind ca sistem de reacție cu volum propriu și condiții de temperatură și agitare proprii.

În plus, fiecare element funcțional înrăutățește funcționarea celorlalte elemente cu care este interconectat, prin modificarea regimului termic al acestora.

Datorită curgerii vaporilor și lichidului în aparat, presiunea, în regim staționar, crește de la cap spre blaz, determinînd ridicarea nivelului termic la care se realizează transformarea de fază lichid—vapori. În aceste condiții crește și activitatea distructivă a fiecărui element funcțional.

În acest fel, fiecare element funcțional al aparatului de rectificare se caracterizează prin „aportul" său la procesul de degradare, exprimat cantitativ prin cantitatea de „substanță nou pierdută" (s.n.p.) care se adaugă la cea pierdută în elementele funcționale prin care produsul deja a trecut. *Substanța nou pierdută (s.n.p.) se definește ca fiind cantitatea de substanță care s-a descompus într-un element funcțional* în unitatea de timp.

Substanța care se degradează în tot echipamentul de rectificare rezultă din însumarea s.n.p. caracteristice fiecărui element funcțional.

Pentru analiza comparativă a comportării elementelor funcționale, ca aparate de reacție, se va folosi în cele ce urmează principiile de calcul propus de Marphree și colab. [3] pentru calculul reactoarelor chimice, pe baza curbelor de răspuns.

Coeficienții de eficacitate ai aparatelor de reacție sînt definiți în raport cu eficacitatea reactorului ideal cu deplasare totală.

Cînd două reactoare au curbe de răspuns identice, iar compoziția și structura masei de reacție sînt identice și cinetica este aceeași, atunci coeficienții de eficacitate sînt identici.

În lucrări anterioare s-au definit reactorul chimic ideal și unitatea echivalentă de reacție (u.e.r.) [4—8].

Folosindu-se de conceptul introdus de Marphree și colab. se poate asocia fiecărui element funcțional un model echivalent de reactor cu deplasare totală, a cărui eficacitate în desfășurarea reacției de autodegradare termică a produsului termolabil să fie egală cu cea a elementului funcțional.

Ipotetic, dacă în acest reactor echivalent, se prelucrează substanță-etalon și se exprimă capacitatea de prelucrare în unități echivalente de reacție (u.e.r.) corespunzător unei succesiuni de reactoare unitare ideale legate în serie — se poate caracteriza cantitativ „eficacitatea" unui element funcțional ca aparat de reacție.

3. Calculul elementelor funcționale ca sisteme de reacție, utilizînd curbele de răspuns. Coeficientul de „eficacitate"

În cele ce urmează, pentru caracterizarea curgerii în elementele funcționale, din aparatele de distilare—rectificare, se propune utilizarea „curbelor de răspuns" acestea exprimînd distribuția timpilor de staționare.

Pentru realizarea analizei, pe baza acestui concept, se consideră că elementul funcțional: evaporator, taler de contact gaz-lichid, umplutură, deflegmator etc., funcționează în proces continuu și se află în regim staționar.

La aplicarea unui semnal Dirac la intrarea fluxului de lichid în elementul funcțional se obține la ieșire o funcție caracteristică $C(\tau)$ — curba de răspuns.

Pentru analiza comparativă a diferitelor elemente funcționale, respectiv a aparatelor de distilare-rectificare de diferite tipuri se va prelucra în această ipoteză substanța-etalon, urmărindu-se gradul de transformare a acesteia.

Conform definiției formulate substanța-etalon se descompune după o reacție de ordinul I.

Modelul matematic al sistemului se poate construi pe baza cunoașterii:

— distribuției duratelor de staționare;

— cineticii reacției de autodegradare termică.

În acest mod, utilizînd curba de răspuns determinată experimental, precum și ecuația cinetică a produsului de degradare, se poate determina efectul distructiv în orice aparat cu curgere neideală.

Se poate utiliza relația propusă de Marphree [3]:

$$\frac{C_f}{C_i} = \int_0^\infty C(\tau) \cdot e^{-k\tau} \cdot d\tau \qquad (1)$$

în care:

C_i este concentrația inițială a produsului;

C_f — concentrația finală a produsului;

$C(\tau)$ — funcția de distribuție a duratelor de staționare — curba de răspuns;

k — constanta de viteză a reacției de degradare.

Funcția $C(\tau)$ se poate determina experimental și calcula cu ajutorul unor metode grafo-matematice.

Pentru determinarea experimentală a seturilor de valori, pentru definirea dependenței funcționale $C = C(\tau)$, autorul a utilizat metode radiochimice și electrochimice *.

Teoria „coeficienților de eficacitate" propusă de Marphree și colab. [3] pentru reactoare chimice permite elaborarea unei metode de evaluare comparativă a activității elementelor funcționale utilizate în aparatura de rectificare a produșilor termolabili.

Ca urmare a cunoașterii curbei de răspuns, se obține pentru aparatul de reacție, plecînd de la ecuația (1) „pseudoconstanta de viteză K", pentru reacția ipotetică considerată.

Se ia ca etalon reactorul ideal cu deplasare totală a cărui eficacitate este de 100%.

Într-o etapă următoare de calcul, se determină durata de staționare în reactorul cu deplasare totală, echivalent utilizînd valoarea pseudo-constantei de viteză K.

$$\tau_D = \frac{\ln \dfrac{C_f}{C_i}}{K} \qquad (2)$$

în care: τ_D este durata de staționare în reactorul cu deplasare totală echivalent.

După Kafarov, la valori mici ale gradului de transformare în reactor, coeficienții de activitate tind către unitate pentru toate tipurile de reactoare cunoscute, indiferent de modelul curgerii și distribuției duratelor de staționare.

Ținînd seama de faptul că procesele studiate în cazul degradării produșilor termolabili, păstrează o semnificație practică, cînd gradele de transformare care conduc la pierderi rămîn în limite reatrînse (sub 10%), rezultă că pentru calcule aproximative, rapide se poate utiliza valoarea duratei medii de staționare în elementele funcționale, fără a face o eroare prea mare.

Pentru calcule mai exacte, se utilizează determinările experimentale ale funcțiilor $C(\tau)$.

Constructorii de echipamente ar trebui să furnizeze odată cu chipamentul funcțional și curbele caracteristice $C(\tau)$ pentru condiții standard.

Două elemente funcționale cu curbe de răspuns identice au aceeași eficacitate.

4. Ipoteze simplificatoare pentru evaluarea unitară a comportării elementelor funcționale de diferite tipuri constructive în procesele de distilare a produșilor termolabili. Condiții limită

1. Transformarea chimică prin autodegradare termică a substanței de bază în elementul funcțional are loc în cantități mici (sub 10%).

2. Degajările sau absorbția de căldură, ca urmare a procesului de autodegradare termică sînt „neglijabile" în raport cu cantitățile de căldură transferate în elementul funcțional pentru realizarea procesului de distilare—rectificare.

* Prezentarea acestora va face obiectul unor note separate.

3. Elementele funcționale se consideră a lucra ca aparate de reacție izoterme.

4. La aparatele cu contact diferențial, în contracurent se ia o valoare medie a temperaturii pentru 1ETT, neglijîndu-se variațiile de activitate ale elementului funcțional, ca sistem de reacție datorate diferențelor de temperatură ale lichidului la intrarea și ieșirea din unitatea de contact.

5. Se neglijează reacțiile de degradare în faza de vapori, considerîndu-se că sediul proceselor de autodegradare termică este faza lichidă din elementul funcțional.

Pentru aprecierea comparativă a eficienței aparaturii de distilare—rectificare, proiectarea elementelor funcționale s-a făcut conform normelor stabilite de metodologia utilizată curent în literatura tehnică sau elaborate de constructorii de echipamente.

5. Evaluarea duratei medii de staționare pentru unele tipuri de fierbătoare cunoscute

Pentru evaluarea unitară a comportării diferitelor tipuri de evaporatoare utilizate la rectificarea produșilor termolabili s-au calculat suprafețele de transfer și duratele de staționare specifice, pentru procesul de distilare a substanței-etalon, definită în [4—9].

Aparatele s-au dimensionat pentru condiții comparabile, de funcționare pe baza unei teme formulate astfel:

1 — capacitatea de prelucrare, exprimată ca produs distilat — 1000 kg/h;

2 — coeficient de stoarcere $\varphi = 0{,}5$, definit ca raportul gravimetric dintre distilat și produsul alimentat;

3 — agent de încălzire: abur saturat 3 ata.

Ca urmare, evaporatoarele sînt alimentate continuu cu produs brut constituit din substanța-etalon. Jumătate din acesta se evacuează din aparat sub formă de vapori, de la partea superioară, iar cealaltă este evacuată continuu ca reziduu de distilare.

Determinîndu-se prin calcul suprafața de transfer necesară și ținînd seama de soluțiile constructive specifice, s-au evaluat volumele aparatelor și volumul lichidului în funcționare *.

Cunoscînd volumul de lichid în funcționare și debitul volumetric de lichid de alimentare, s-au determinat, în condiții comparabile, duratele medii de staționare specifice fiecărui tip constructiv de evaporator.

Volumul de lichid în funcționare, — „zestrea de lichid a aparatului", — se calculează pentru evaporatorul în regim de funcționare staționar, pentru condițiile în care coeficientul de umplere asigură un transfer termic optim.

Durata de staționare medie, τ_m, în aparat se calculează cu relația:

$$\bar{\tau}_m = \frac{V_1}{F} \qquad (4)$$

în care:

$\bar{\tau}_m$ este durata de staționare medie în evaporatorul aflat în funcțiune în regim staționar, s;

V_1 — volumul lichidului în evaporatorul aflat în funcțiune în regim staționar, m^3;

F — debitul de alimentare a evaporatorului în m^3/s.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile celor mai importante caracteristici dimensionale și funcționale obținute prin calcul pentru o serie din cele mai cunoscute tipuri de evaporatoare, utilizate în decursul timpului, în industria chimică, în situația în care acestea ar prelucra substanța-etalon, conform temei formulate.

6. Evaluarea duratei medii de staționare pentru unele tipuri de talere cunoscute

Durata medie de staționare a produsului termolabil, în elementele funcționale pentru realizarea transferului de masă, este direct proporțională cu mărimea „zestrei de lichid"* reținută în acestea, în condițiile funcționării în regim staționar. Aceasta este determinată de particularitățile constructive ale dispozitivului de contactare gaz—lichid și variază în funcție de „încărcarea" aparatului.

În lucrarea de pionierat [11], P l a n o v s k i și colab. prezintă prima metodă de calcul elaborată pentru realizarea analizei comparative a eficienței aparaturii de rectificare și absorbție, în funcție de volumul acesteia. Indirect această metodă permite obținerea unei imagini a mărimii „zestrei de lichid specifice" reținută în aparatele de rectificare de diferite tipuri.

În acest sens se poate admite că în principiu, aparatele intensive au și valori mai mici ale „zestrei totale de lichid", reținute pentru o înălțime echivalentă unui taler teoretic (IETT), față de aparatele convenționale. De asemenea, la aparatele intensive este mai mică și „zestrea specifică" — reținere specifică — *definită ca valoarea reținerii de lichid aflată în elementele de contactare gaz—lichid (talere, umpluturi, dispozitive mecanice etc.) corespunzătoare la 1TT în care se transferă 1 kmol de substanță-etalon dintr-o fază în alta, la o poziție dată a dreptei de operație.*

Durata medie de staționare specifică $\bar{\tau}_m$, în fiecare element funcțional se calculează ca raportul dintre reținerea de lichid specifică și valoarea refluxului intern specific. De regulă, la toate tipurile de elemente funcționale pentru realizarea transferului de masă: talere diferite, umpluturi, dispozitive mecanice etc., odată cu mărirea debitelor de lucru, are loc și o creștere a zestrei totale de lichid reținut, precum și o mărire importantă a căderii de presiune.

Pentru determinarea unor criterii unitare de comparație, duratele de staționare trebuie determinate în condiții similare de încărcare a echipamentului, recomandate de literatură ca optime pentru realizarea transferului de masă și practicate în mod uzual în instalațiile industriale.

În acest sens, pentru talere s-au ales acele condiții de lucru în care eficacitatea să fie maximă la încăr-

* Zestrea de lichid specifică

* Hold-up

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI DIMENSIONALE ŞI FUNCŢIONALE ALE UNOR EVAPORATOARE CARE PRELUCREAZĂ 1000 kg/h SUBSTANŢĂ-ETALON

Nr. crt.	Denumirea evaporatorului	Caracteristici dimensionale importante			Caracteristici funcţionale		Durata medie de staţionare	
		diametrul, mm	înălţimea, mm	nr. de ţevi, plăci etc., *n*	suprafaţa de transfer, m^2	volumul lichidului în aparat în regim de funcţionare staţionar, m^3	ore, h	secunde, s
1	Blaz cu manta	2 700	2 000	—	22,86	11,47	5,74	20 649
2	Blaz cu serpentină interioară	1 000	3	—	15,33	5,3	2,65	9 540
3	Evaporator orizontal cu ţevi interioare	1 000	—	127	15,40	3,16	1,58	5 688
4	Evoaporator vertical cu cameră suspendată	2 952	—	127	15,12	1,64	0,82	2 952
5	Evaporator cu recirculaţie forţată	518	2 000	127	15,12	1,62	0,81	2 916
6	Evaporator vertical cu ţeavă interioară de recirculare	866	—	241	14,6	0,326	0,163	2 268
7	Evaporator orizontal cu cameră de încălzire demontabilă	518	—	127	15,4	0,87	0,43	1 548
8	Evaporator vertical cu recirculaţie şi cameră de separare	—	—	91	15,6	0,45	0,22	792
9	Evaporator vertical cu cameră de încălzire interioară	1800	—	127	15,2	0,3	0,15	540
10	Evaporator cu plăci	1000	2 000	8	15,2	0,16	0,08	286
11	Evaporator cu film ascendent	444	—	91	15,5	0,03	0,016	144

Tabelul 2

Talerul	Timpul de staţionare, s		Căderea de presune, N/m^2		Concentraţia substanţei-etalon după timpul de staţionare, mol/l		ΔC cantitatea de substanţă-etalon degradată după timpul de staţionare, mol/l	
	1 element constructiv	1 TT	1 element constructiv	1 TT	1 element constructiv	1 TT	1 element constructiv	1 TT
Talere cu clopot	48,59	97,17	504,446	1 008,892	0,999981	0,99996	$1{,}93694 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90011 \cdot 10^{-5}$
Talere Uniflux	120,58	241,16	2718,613	5437,22	0,99995	0,999897	$4{,}95236 \cdot 10^{-5}$	$1{,}02662 \cdot 10^{-4}$
Talere cu supape	90,765	181,53	464,513	929,026	0,999964	0,999927	$3{,}61617 \cdot 10^{-5}$	$7{,}27805 \cdot 10^{-5}$
Site cu deversor	55,41	110,82	487,275	1 694,55	0,999978	0,999955	$2{,}21907 \cdot 10^{-5}$	$4{,}48927 \cdot 10^{-5}$
Site ondulate fără deversor	16,62	33,23	246,377	492,754	0,999993	0,999987	$6{,}60059 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32456 \cdot 10^{-6}$
Talere jet	44,16	88,31	210,65	421,3	0,999982	0,999965	$1{,}75317 \cdot 10^{-5}$	$3{,}51628 \cdot 10^{-5}$

Notă. Valorile sînt obţinute prin calcul pe baza conceptelor şi mărimilor prezentate în lucrări anterioare [4—9].

Tabelul 3

EFECTUL DE DEGRADARE TERMICĂ ÎN EVAPORATOARE DE TIPURI DIFERITE

Nr. crt.	Tipul fierbătorului	Durata de staţionare caracteristică, s	Concentraţia substanţei-etalon după consumarea duratei, moli/l	S.n.p. Pierderea de substanţă-etalon în aparat după consumarea duratei de staţionare, micromol. u.e.r.
1	Blaz cu manta	20,649	0,9816705	18,329
2	Blaz cu serpentină interioară	9,540	0,9906004	9,399
3	Evaporator orizontal cu ţevi interioare	5,688	0,9943854	5,614
4	Evaporator vertical cu cameră suspendată	2,952	0,9970821	2,918
5	Evaporator cu recirculaţie forţată	2,952	0,9971176	2,882
6	Evaporator vertical cu ţeavă interioară de recirculaţie	2,268	0,9977577	2,242
7	Evaporator orizontal cu cameră de încălzire demontabilă	1,548	0,998469	1,531
8	Evaporator vertical cu recirculaţie şi cameră de separare	792	0,9992163	784
9	Evaporator vertical cu cameră de încălzire interioară	540	0,9994657	534
10	Evaporator cu plăci	288	0,9997152	285
11	Evaporator cu film ascendent	58	0,9999432	57
12	Evaporator pelicular descendent cu parametri statici de turbulenţă	6,3	0,999994	6
13	Evaporator pelicular Luwa	3,2	0,999999	1,38
14	Evaporator SAKO	1,7	0,999999	0,72
15	Evaporator GIAP	0,3	1	0,13
16	Distilator molecular static	0,1	1	0,04
17	Distilator molecular centrifugal	0,001	1	0,0004

cări normale, iar pentru umpluturi, înălţimea echivalentă a unei unităţi de transfer să corespundă unor debite specifice de stropire, cu valori optime realizabile industrial.

În tabelul 2 sînt prezentate valorile celor mai importante caracteristici dimensionale şi funcţionale obţinute prin calcul, pentru o serie din cele mai cunoscute tipuri de talere, în situaţia în care acestea ar prelucra substanţa-etalon.

7. Evaluarea numărului de unităţi echivalente de reacţie — u.e.r. — pentru diferite tipuri de elemente funcţionale, componente ale echipamentelor de rectificare a produşilor termolabili

7.1. *Relaţii de calcul*

Folosind conceptele şi definiţiile introduse în [4—9], se poate determina prin calcul mărimea efectului de distrugere prin reacţii de autodegradare termică, introdus în funcţionarea unor aparate de distilare şi rectificare.

Pentru aceasta, se va considera că în fiecare din tipurile de elemente funcţionale, investigate se prelucrează „substanţa-etalon", definită în lucrările citate. Cantitatea de „substanţă nou pierdută", în această situaţie, este chiar numărul de unităţi echivalente de reacţie (u.e.r.).

Pentru aprecierea unitară a echipamentelor, se va considera că transformarea lichid—vapori are loc la presiunea atmosferică în toate situaţiile. Fiecare aparat introduce în calcul, durata de staţionare caracteristică, calculată prin metodele convenţionale. Care ţin seama de intensitatea procesului de bază — transferul termic.

Degradarea substanţei-etalon, conform definiţiei are loc după o cinetică de ordinul I.

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_{et,}\, C \tag{5}$$

în care:

$$k_{et,} = k_{0et.} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{et,}}{RT_{et,}}} \tag{6}$$

Tabelul 4

EFECTUL DE DEGRADARE TERMICĂ A PRODUȘILOR TERMOLABILI ÎN ELEMENTE FUNCȚIONALE PENTRU REALIZAREA TRANSFERULUI DE MASĂ DE DIFERITE TIPURI (TALERE DIFERITE, UMPLUTURI ETC.)

Nr. crt.	Tipul sistemului de contactare gaz–lichid (taler, umpluturi, dispozitiv, m)	Durata de staționare caracteristică pentru 1TT sau 2TT	Concentrația substanței-etalon după consumarea duratei	S.n.p. Pierderea de substanță-etalon în aparat
1	Talere Uniflux	241	0,999897	102
2	Talere cu supape	182	0,999927	73
3	Talere cu site și deversor	110	0,999955	45
4	Talere cu clopote	97	0,999960	39
5	Talere jet	88	0,999965	35
6	Site plate fără deversor	46	0,999981	18
7	Taler cu site ondulate	33	0,999987	13

$\Delta E_{et.}$, $Tf_{et.}$, $k_{et.}$, $k_{0et.}$ sînt mărimi caracteristice reacției de degradare a substanței-etalon.

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_{0et.} \cdot e^{-\frac{E_{et.}}{RTf_{et.}}} \cdot C \qquad (7)$$

respectiv:

$$-\frac{dC}{C} = k_{0et.} \cdot e^{-\frac{E_{et.}}{RTf_{et.}}} \cdot d\tau \qquad (8)$$

și integrînd de la 0 la τ_s în care τ_s este durata de staționare specifică fiecărui tip de evaporator:

$$-\int_0^{C_{\tau s}} \frac{dC}{C} = k_{0et} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{et.}}{RTf_{et.}}} \int_0^{\tau_s} d\tau \qquad (8)$$

în care:

C_{τ_s} este concentrația substanței-etalon după consumarea duratei de staționare a aparatului de evaporare τ_s.

Cantitatea de substanță-etalon degradată în urma prelucrării în evaporator este:

$$1 - C_{\tau_s} = \Delta c = \text{s.n.p.} \qquad (9)$$

Pentru substanța-etalon ecuațiile (8) și respectiv (9) conduc la expresia:

$$C_{\tau_s} = \exp.(-0{,}05105241 \frac{\tau_S}{60} . \exp.(-5000/1.987/373) \qquad (10)$$

$$\text{s.n.p.} = 1 - C_{\tau_s} = 1 - \exp.[-6 \cdot 10^{-5} \tau_s] \text{ micromol.} \qquad (11)$$

Numărul de reactoare echivalente care ar produce aceeași degradare într-o secundă, este tocmai numărul de unități echivalente de reacție (u.e.r.) care caracterizează fiecare tip de element funcțional (fierbător, taler etc.).

7.2. *Eefectul de degradare termică în evaporatoare de diferite tipuri*

În tabelul 3 sînt prezentate valorile s.n.p. pentru o serie de evaporatoare studiate.

În tabelul 3 aparatele de evaporare au fost așezate în ordinea efectului distructiv pe care îl induc la prelucrarea produșilor termolabili.

Acest mod de ordonare a echipamentelor poate constitui de fapt o „listă de utilitate" pentru prelucrarea produșilor termolabili cu ajutorul căreia se poate identifica rapid dacă un aparat sau altul este potrivit pentru prelucrarea prin distilare-rectificare a unui anumit produs termolabil.

Este evident că atît costurile de operare, cît și costurile de investiții cresc, pe măsură ce complexitatea aparatului de rectificare este mai mare. Aparatele cele mai potrivite pentru distilarea produșilor termolabili au prețuri mai ridicate.

Inginerul chimist proiectant trebuie să aleagă o soluție de compromis, care să reprezinte o minimizare a costurilor, selectînd cel mai ieftin echipament, la care prelucrarea produsului termolabil se păstrează încă în domeniul pierderilor acceptabil de mici.

Pentru aceasta, scara de utilitate a echipamentelor și scara de termolabilitate cu poziționarea substanței termolabile care trebuie prelucrată, furnizează primele informații care pot fi utilizate în concepерea și calculul echipamentelor de prelucrare prin distilare—rectificare.

7.3. *Eefectul de degradare termică în sisteme de contactare vapori — lichid (talere de diferite tipuri constructive, umpluturi diverse etc.) evaluat prin numărul de u.e.r.*

Pentru evaluarea comparativă și unitară a comportării la rectificare a produșilor termolabili a diferitelor tipuri de elemente de contactare gaz—lichid se va folosi același mod de investigare ca în

cazul fierbătoarelor — elemente funcționale pentru realizarea transferului termic.

Substanța-etalon va fi trecută la temperatura de fierbere și presiunea atmosferică prin fiecare tip de taler sau umplutură, echivalent unui taler teoretic. În funcție de timpul de staționare caracteristic vor rezulta cantități diferite de produs autodegradat termic. Cantitatea de substanță nou pierdută, exprimată în micromoli, permite caracterizarea și dispunerea într-o listă de ordonare în funcție de efectul de distrugere a produșilor termolabili, pe care îl induce fiecare tip constructiv de element de contactare gaz—lichid.

În tabelul 4 sînt trecute mai multe tipuri de talere cu durate de staționare caracteristice și efecte de degradare asupra substanței-etalon diferite.

Ca și în cazul evaporatoarelor numărul de u.e.r. reprezintă numărul de reactoare echivalente care ar produce același efect de degradare într-o secundă.

În tabelul 4 se prezintă efectul de degradare termică în unități de contactare gaz—lichid de diferite tipuri.

Concluzii

Modul de calcul propus, în lucrare permite evaluarea pierderilor de produși termolabili în procese de distilare și rectificare.

Prin definirea unor condiții-standard de lucru și folosind conceptul de „substanță-etalon" se analizează comparativ eficiența și utilitatea folosirii diferitelor tipuri de evaporatoare, de talere și umpluturi la distilarea și rectificarea produșilor termolabili.

Ca urmare se realizează o clasificare a tipurilor de echipamente de distilare—rectificare mai cunoscute și o „listă de utilitate" a acestora.

Bibliografie

1. KAFAROV, V., Methodes Cybernetiques et Technologie Chimique, Ed. Mir Moscou, 1974.
2. KAFAROV, V. V., Fundamentals of Mass Transfer. Gas-Liquid, Vapour-Liquid and Liquid-Liquid Systems (Traducere din limba rusă), 1, Mir Publishers, Moscova, 1975.
3. MARPHREE, E. V., VOORIHIERS, A., MAGER, E., Ind. Eng. Chem-Proc. Des. Develop. 3, nr. 4, 1964, p. 381.
4. MATACHE, S., Purificarea avansată a substanțelor termolabile prin rectificare. Congresul Național de Chimie, București, 11—14 sept. 1978.
5. MATACHE, S., Evaluarea cantitativă a proprietății de termolabilitate a substanțelor. Al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 sept. 1981.
6. MATACHE, S., Purificarea înaintată a substanțelor termolabile prin rectificare. Teza de doctorat — Institutul Politehnic București, 1982.
7. MATACHE, S., Rev, Chim. **34**, nr. 10, 1983, p. 902.
8. MATACHE, S., CORDUNEANU, D. și BORDEIANU, A., Revista de Chimie, nr. 11, 1983, p. 1010.
9. MATACHE, S., CORDUNEANU, D., Rev. Chimie, 34, nr. 12, 1983, p. 1089.
10. MATACHE, S., Rev. Chim. **35**, nr. 2, 1984, p. 132
11. PLANOVSKI, A. N., ARTAMONOV, D. S. și ORLOV, N. B., Him. prom. nr. 4, 1965, p. 293—297.
12. OLEVSKI, V. M. și RUCINSKI, V. R., Rectificarea termiceski nestoikih productiv, Ed. Himia, Moscova, 1972.
13. HICKMAN, K. C. D. și EMBREE, N. D. Ind. Eng. Chem. **40**, nr. 1, 1948, p. 135—138.
14. ELGETI, K., CASPER, C., Chem.-Ing.-Techn. **51**, nr. 2, 1979, p. 130—131
15. NOWORYTA, A. W., Chem. Eng. J., **19**, nr. 1, 1980, p. 75—82.
16. DEDERT, W. G. și MOORE, J. G. Und. Eng. Chem. **55**, nr. 6, 1963, p. 57—63.

Intrat în redacție: 15.IV.1983.

recenzii

* * * Systematics and the Properties of the Lanthanides. **Sistematica și proprietățile lantanidelor.** Editor S. P. Sinha. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Olanda, 1983, 648 p.

Apărut sub numărul 109 al seriei C (științe fizice și matematice) din Advanced Science Institutes Series, volumul prezentat grupează, în 650 de pagini, materialele în limba engleză ale congresului ASI, pe tema enunțată în titlu, finalizînd școala de vară a institutului Hahn-Meitner din Berlinul de Vest, organizată la Braunlage (R.F.G.), în perioada 11—25 iulie 1982. Sînt incluse cele 13 comunicări principale și plenare, cu discuțiile respective, împreună cu patru contribuții privind direcțiile de dezvoltare viitoare ale domeniului, 9 postere, lista celor 45 de participanți și un index de 700 de subiecte și formule. Comunicările sînt grupate în 5 secțiuni: I. Sistematică; II. Structură; III. Proprietăți electrice și magnetice; IV. Proprietăți spectroscopice și V. Geochimie.

În secțiunea I, W. Klemm prezintă istoria periodizării lantanidelor și contribuțiile personale, mai ales, privind rolul special al stratului electronic *f* umplut pe jumătate. L. Brewer prezintă influența configurației electronice asupra stabilității structurii cristaline, tabelează proprietățile termodinamice (oxizi gazoși și solizi, elemente) și cele spectroscopice ale elementelor, propune un model unificat (aplicabil și la actinide sau metale tranziționale), permițînd prevederea multor proprietăți (magnetice, termodinamice, diagrame de fază etc.). S. P. Sinha propune un model de variație liniară a proprietăților (raze metalice, potențiale de ionizare succesive, diferențe de energie între nivelele electronice, distanțe interatomice în oxizi, constante de stabilitate a complecșilor cu acizi carboxilici) cu numărul cuantic orbital, în starea fundamentală a atomilor lantanidelor. În secțiunea a II-a, L. Niinisto trece în revistă complecșii cu liganzi anorganici — mai ales donori cu atomi oxigen, ca oxoanionii — subliniind frecvența numerelor de coordinare înalte (adesea peste 10). G. J. Palenik dezvoltă pe larg cristalochimia compușilor organici și anorganici ai lantanidelor, insistînd atît asupra coordinării preferențiale a 8 sau 9 liganzi, cît și asupra existenței unor legături lungi, către atomii donori „moi".

În secțiunea a III-a, H. L. Skriver discută efectul structurii electronice asupra unor proprietăți legate de coeziune (mai ales „presiuni" electronice și tipuri de rețea cristalină). J. Rossat-Mignod prezintă proprietățile magnetice ale compușilor lantanidelor — anizotropia magnetică, ordonarea dipolară, natura ordonării magnetice, determinarea parametrilor de schimb și de cîmp cristalin.

În secțiunea a IV-a S. Hufner discută pe larg nivelele optice de energie a ionilor trivalenți ai lantanidelor în cristale și sticle, ca și intensitatea și lărgimea liniilor spectrale. W. T. Carnall și alții compară rezultatele calculelor (bazate pe teoria cîmpului cristalin, dezvoltată într-un model propriu pentru situri de simetrie joasă) cu valorile experimentale ale spectrelor optice ale lantanidelor și actinidelor în cristale și în soluții apoase. S. P. Sinha prezintă spectrele cu fluorescență și timpii de viață a stării excitate, pentru aquoionii lantanidelor și unii complecși, iar J. R. Ascenso și A. V. Xavier discută metoda de utilizare a lantanidelor ca reactivi de deplasare spectrală RMN, mai ales pentru obținerea informațiilor despre structura unor molecule flexibile în soluție.

În secțiunea a V-a, J. C. Duchesne arată cum se pot obține, prin studiul distribuției lantanidelor în roci ignee, date cantitative despre procesele geologige de topire parțială și cristalizare. P. Moller prezintă metode de determinare a condițiilor de formare a mineralelor de calciu din conținutul analitic de lantanide în minerale.

Volumul prezentat este indispensabil specialiștilor domeniului și aduce în plus informații importante pentru înțelegerea mai profundă a corelației naturii chimice cu proprietățile compușilor anorganici.

F. E. DANEȘ

EUGENIU NICULESCU-MIZIL

Utilizarea mijloacelor complexe de automatizare și prelucrare automată a datelor în industria chimică. Eficiența tehnico-economică

C.Z.: 66.02: 681.3

Se fac referiri la șapte etape (trepte) de automatizare care s-au dezvoltat, pînă în prezent, în conducerea proceselor tehnologice din industria chimică dîndu-se exemple concrete de aplicații, mai ales în automatizarea cu calculator, microprocesoare și roboți și subliniindu-se eficiența sub aspectele creșterii productivității muncii și ale reducerii consumurilor de energie și materii prime.

The paper refers to seven stages (steps) of automation which were developed till now in the control of the technological processes in chemical industry, being presented some examples of application, especially in the field of computer automation, of microprocessors and robots and underlying their efficiency in the increasing of labour productivity and the reducing of energy and raw materials consumptions.

Статья представляет собой обзор семи этапов (ступеней) автоматизации, которые были развиты до сих пор для управления технологическими процессами в химической промышленности. Приводятся конкретные примеры применения, особенно при автоматизировании с помощью калькулятора, микропроцессоров и работов. Подчеркивается эффективность с точки зрения роста производительности труда и сокращения энергетических и сырьевых расходов.

Din ce în ce mai mulți specialiști din diferitele domenii ale cercetării științifice sau ale practicii economico-productive sînt de părere că esența revoluției tehnico-științifice contemporane este determinată de automatizare și de aplicațiile ei în cele mai diferite domenii ale activității omenești. În ori ce caz, creșterea vertiginoasă a producției și productivității sociale a muncii este într-o legătură de dependență directă cu perfecționarea și extinderea automatizării. De aceea și pentru perioada 1981—1990, denumită în documentele partidului nostru deceniu al științei, tehnicii, calității și eficienței, așa cum arată tovarășul Nicolae Ceaușescu în Raportul la cel de-al XII-lea Congres al partidului „Un rol însemnat vor avea (...) extinderea (...) automatizării, realizarea de linii complet automatizate (...), folosirea (...) roboților industriali și microprocesoarelor. Va trebui acționat pentru conducerea cibernetizată a proceselor tehnologice (...)" [1].

Procesul de perfecționare continuă a procedeelor de automatizare se află în relație de interdependență cu revoluția științifică și tehnică în sensul că pe linie de conexiune, această revoluție a determinat apariția și perfecționarea mijloacelor de automatizare, iar pe linie de conexiune inversă această perfecționare a fost și este un factor esențial, determinant în creșterea „explozivă" a științei și tehnicii.

Automatizarea înaltă, robotizarea și cibernetizarea în industria chimică sînt în cel mai înalt grad favorizate de specificul tehnic, tehnologic și organizațional ce caracterizează această ramură industrială purtătoare de progres economic și social. Astfel, încă într-o lucrare publicată cu mulți ani în urmă s-a arătat că, „industria chimică, spre deosebire de alte ramuri ca, de exemplu, cea extractivă sau constructoare de mașini, beneficiază cumulativ de proprietăți tehnologice specifice: ea are un caracter omogen; prelucrează materiale în cea mai mare parte în stare lichidă, gazoasă sau pulverulentă; procesele se desfășoară mai ales în flux continuu și sub regim de factori fizico-chimici precis determinați, producția sa avînd în general caracter de masă.

Esența proceselor chimice constă în combinarea diferitelor substanțe, sub influența unui regim de factori fizici (temperatură, presiune etc.), în scopul obținerii, prin reacție chimică, a altor substanțe decît cele introduse inițial în amestec, cu calități superioare.

Toți acești factori facilitează și în același timp impun folosirea automatizării și existența unui aparataj de control și reglare automată de înalt nivel tehnic" [2].

Automatizarea conducerii proceselor și a instalațiilor tehnologice cunoaște, în prezent, în industria chimică, cîteva etape (trepte) pe care le considerăm de la formele cele mai simple „tradiționale" de automatizare, pînă la cele mai complexe și eficiente forme, așa-zise „netradiționale" sau „neconvenționale", ultimele fiind o consecință directă a amploarei fără precedent a cunoașterii științifice și care caracterizează perfecționarea tehnicilor și tehnologiilor.

Apreciem că primei categorii îi aparțin următoarele etape ale automatizării:

1) indicare, înregistrare și analizare automată locală;

2) reglare automată locală;

3) controlul și conducerea automate, de la distanță (panou central).

Categoriei a doua, aceea a formelor de automatizare „neconvențională" îi aparțin etapele:

4) conducerea automată cu calculator în regim „off line";

5) conducerea automată cu calculator în regim „on line";

Prof. dr. EUGENIU NICULESCU-MIZIL, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București.

6) conducerea automată distribuită cu microprocesor;

7) robotizarea şi utilizarea „inteligenţei artificiale" pentru stăpînirea şi conducerea proceselor.

1. Prima etapă şi cea mai simplă de automatizare în industria chimică este caracterizată prin existenţa aparatelor automate de indicare, înregistrare şi analiză locale, foarte răspîndite în industria chimică. Coeficientul gradului de automatizare se calculează în acest caz prin raportarea *numărului parametrilor* controlaţi automat* la *numărul total al parametrilor controlaţi*.

2. A doua etapă este caracterizată prin existenţa aparatelor de reglare automată locală şi este foarte răspîndită în industria chimică.

$$\text{Coeficientul de grad de automatizare} = \frac{\text{numărul parametrilor reglaţi automat}}{\text{numărul total al parametrilor reglaţi}^{**}}$$

3. A treia etapă constă din existenţa sistemului automat de conducere şi control ale proceselor tehnologice chimice de la distanţă, prin panoul central. Este foarte răspîndită în industria chimică, iar gradul de automatizare în acest caz se calculează prin raportarea *numărului parametrilor controlaţi şi reglaţi de la panou* la *numărul total al parametrilor controlaţi şi reglaţi automat*.

4. Etapa automatizării cu calculator în regim „off line" este caracterizată prin existenţa sistemelor electronice de calcul pentru controlul şi înregistrarea parmaterilor procesului şi elaborarea automată a valorilor prescrise ale acestora. Calculatorul nu este în legătură directă cu procesul, aceasta ca şi etapa următoare sînt din ce în ce mai răspîndite în industria chimică. Coeficientul gradului de automatizare se calculează prin:

$$\frac{\text{numărul „intrărilor" la calculator}}{\text{numărul total al parametrilor controlaţi (înregistraţi) automat}}$$

5. Etapa automatizării cu calculator în regim „on line" este caracterizată prin existenţa sistemelor electronice de calcul pentru conducerea automată directă a proceselor tehnologice chimice. Coeficientul gradului de automatizare în acest caz se calculează raportîndu-se *numărul „intrărilor" şi „ieşirilor" calculatorului* la *numărul total al parametrilor controlaţi şi reglaţi automat* [3].

★

Calculatoarele electronice sînt utilizate însă în industria chimică nu numai la conducerea automată a proceselor tehnologice ci şi la prelucrarea automată a datelor generate sau generatoare de procese economice cît şi a celor necesare în procesele ştiinţifice şi tehnice (pentru cercetarea şi proiectarea tehnologică şi tehnică). Totalitatea acestor trei direcţii de utilizare a calculatoarelor în prelucrarea automată a datelor tehnice, tehnologice, ştiinţifice şi economice constituie activitatea de informatică din industria chimică. Asupra acestei activităţi vom insista numai pentru a prezenta pe scurt domeniile principale de lucru şi eficienţa utilizării calculatoarelor în domeniile respective.

Informatica se dezvoltă pe cele trei niveluri ierarhice ale industriei chimice [4].

Între aceste trei niveluri există o serie de interfeţe:

— *Interfaţa organizaţională* este constituită dintr-un număr de 11 centre de calcul, 74 de oficii şi 11 staţii de calcul (la 74% din unităţile ramurii), cu legături de interdependenţă pe orizontală şi pe verticală [5].

— *Interfaţa intormaţională.* Construcţia sistemului permite ca o serie de informaţii generate la bază să poată fi agregate sintetic spre vîrful piramidei (informaţiile privind personalul, investiţiile, producţia), iar informaţiile rezultate la vîrf să poată fi utilizate şi la nivelurile inferioare (bilanţul prelucrat cu calculatorul la nivelul ramurii, pe baza bilanţurilor întreprinderilor şi remise apoi gata elaborate şi centralelor, repartiţiile de materii prime şi energie elaborate cu calculator la centru şi difuzate unităţilor de la bază etc.).

— *Interfaţa de compatibilitate informatică* constă din existenţa echipamentelor (cu preponderenţă din familia Felix) şi programelor compatibile sau uşor compatibilizabile la toate unităţile de informatică (indiferent de nivel).

* Temperaturi, presiuni, debite, compoziţii, niveluri, consumuri etc.
** Stabiliţi prin necesităţile procesului tehnologic.

Evoluţia dotării cu echipamente se prezintă ca în tabelul 1.

Tabelul 1

Domeniul/echipamente	Anul		
	1975	1980	1985
I. Conducere generală — calculatoare electronice	23	48	93
II. Procese tehnologice —calculatoare electronice	1	19	47
III. Inginerie chimică (cercetare + proiectare) calculatoare electronice	3	5	7
TOTAL	27	72	147

Pentru informatica din industria chimică, cincinalul revoluţiei tehnico-ştiinţifice este şi perioada în care ea s-a dezvoltat rapid. În anii 1976—1980, capacitatea de memorie a crescut de 8 ori, faţă de 1975, iar în 1985 va creşte de 15 ori, numărul de calculatoare de diverse capacităţi şi tipuri creşte puternic. De asemenea se dezvoltă sistemele electronice pentru conducerea proceselor tehnologice şi pentru inginerie şi aplicaţiile informatice pentru gestiune (tabelul 2).

Tabelul 2

Tipul sistemului informatic pentru conducere (SIC)	Existente în 1980	Existente (planificate) 1981—1985
SIC stadiul IV (conducerea de ansamblu folosind bază de date)	14	16
SIC stadiul III (conducerea producţiei sau activităţii de bază folosind bază de date)	19	41
SIC stadiul II (conducerea unei activităţi folosind bază de date)	—	1
SIC stadiul I (conducerea folosind fişiere independente)	25	9
TOTAL ...	58	67

Aplicaţiile informatice generalizabile elaborate la Institutul Central pentru Conducere şi Informatică sau la Centrul de Calcul al Industriei Chimice, PERSORET-ul, CONTAB-ul. Elaborare variante plan investiţii şi producţie, Urmărirea zilnică cu calculator a producţiei, a consumului de energie, a livrărilor, CLUMONT-ul, SIDECOM-ul, PLANPRODUL etc., Bilanţul contabil, Planul de cercetare (elaborarea, defalcarea şi urmărirea lui), sînt astăzi larg generalizate sau în curs de generalizare în unităţile din întreaga industrie chimică.

Pentru unificarea aplicaţiilor informatice s-au constituit grupe tipologice specifice de unităţi la centralele industriale de: îngrăşăminte chimice; medicamente, coloranţi, lacuri; prelucrare cauciuc şi mase plastice; rafinării şi petrochimie; fire şi fibre chimice; utilaj şi piese de schimb; produse anorganice.

— *Interfaţa de teletransmitere şi teleprelucrare*, în curs de constituire, se bazează în prezent mai mult pe telex şi mai puţin pe echipamente de teletransmitere şi alte categorii de terminale.

Informatica în industria chimică s-a dezvoltat pe baze raţionale în corelaţie cu:

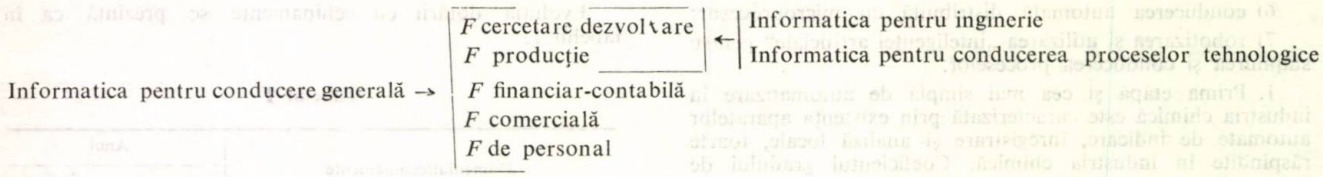


Fig. 1. Corelațiile dintre funcțiile clasice ale întreprinderii (*F*) și domeniile principale de dezvoltare a informaticii în industria chimică.

A) — funcțiunile organismelor economice;
B) — atributele conducerii.

A) Corelațiile dintre *funcțiunile clasice* (*F*) ale întreprinderii și *domeniile principale* de dezvoltare ale informaticii în industria chimică se prezintă ca în schema pe care o propunem în figura 1.

B) Corelațiile dintre *atributele conducerii*, așa cum sînt ele consacrate în știința conducerii, și în practicile economico-sociale constau în faptul că aplicațiile informatice în industria chimică, ca și în ori ce altă ramură, au rolul de a sluji conducerea în exercitarea atributelor ei [5].

Sistemele de calcul „off line" sînt utilizate de regulă în calculele pentru optimizări și inginerie și pentru conducere indirectă a proceselor tehnologice, iar cele „on line" pentru conducerea directă a proceselor tehnologice.

Utilizarea calculatoarelor electronice în activitățile de inginerie (cercetare și proiectare tehnologică chimică) are efectele științifice, tehnice și economice cele mai concludente. Spre exemplu, sistemul foarte complex de programe pentru simularea instalațiilor și proceselor tehnologice (S.I.P.T.), are o gamă largă de aplicabilitate la analiza schemelor tehnologice. El este un instrument de lucru de înaltă eficiență pentru specialiștii din unitățile productive și institutele de cercetare și proiectare din industria chimică, făcînd posibilă construirea unui model cibernetic de ansamblu al instalației, cu luarea în considerare a specificului structurii schemei și a tuturor stadiilor. Simularea furnizează informații complete asupra tuturor fluxurilor necunoscute și asupra comportării funcționale a utilajelor și echipamentelor.

Utilizarea sistemului poate acoperi un domeniu larg de teme practice din activitatea de cercetare, proiectare, execuția utilajelor și agregatelor, montaj, probe și punere în funcțiune, atingerea parametrilor cantitativi și calitativi, exploatarea instalațiilor.

a. Una dintre aplicațiile în curs de extindere este aceea de simulare cu calculator a bilanțurilor energetice, executată la o serie de instalații din combinatele petrochimice de la Brazi, Borzești etc., precum și din combinate chimice.

Prin simularea la nivelul fiecărui element al schemei tehnologice, potrivit caracteristicilor proceselor fizico-chimice care au loc într-o instalație de melamină s-a întocmit bilanțul energetic pentru căldură, combustibil și energie electrică, ceea ce a permis elaborarea automată a bilanțului energetic la conturul instalației (bilanț descris într-un mare număr de listing-uri obținute de la calculator), cu evidențierea transferurilor de energie de la și la procesul analizat, precum și elaborarea diagramei din figura 2, care arată următoarele:

— în instalație se introduce energie termică (96,7%) prin fluxurile de materiale tehnologice și utilități;

— se obține în instalație energie termică (3,3%) prin reacția exotermă de ardere a gazului metan. O parte din energia termică din instalație (2,8%) se consumă în reacția endotermă de producere a melaminei, iar restul — după ce contribuie la desfășurarea procesului — este evacuat din instalație prin fluxuri de materiale și utilități la parametri (presiune, temperatură) coborîți, astfel:

— odată cu produsul (7,5%);
— odată cu materiile auxiliare (70,0%);
— odată cu condensul (3,9%).

Nu se recuperează energia termică evacuată cu apa de răcire, reprezentînd 10,1%, și disipările în mediu, care însă sînt nesemnificative (sub 1%). Nebilanțările la coloanele C4 și D16 reprezintă 5,7%.

Concluzia principală: resursele energetice pot fi utilizate mai economic numai printr-o reconsiderare a schemei procesului tehnologic, legată de coloanele de separare C4 și D16, unde simularea a evidențiat pierderi de energie termică mai mari. Această ipoteză ar urma să fie verificată practic în cadrul etapei a doua — bilanțul real — pentru care datele, inclusiv cele privind presiunile și temperaturile, urmează să se culeagă direct din proces (cu aparatură convențională sau cu minicalculatoare avînd rol de dispeceri energetici automați), etapa urmînd să furnizeze informațiile definitive pentru decizia tehnică privind creșterea randamentelor energetice în instalația respectivă [6].

b. Un alt exemplu este acela prin care s-au urmărit îmbunătățiri economice și funcționale pe baza simulării pe calculator a funcționării unui sistem de separare prin distilare, format din 4 coloane, în cadrul instalației de cauciuc poliizoprenic de la Combinatul Petrochimic — Brazi, ajungîndu-se la următoarele concluzii:

— ansamblul funcționează în condiții avantajoase cînd numărul de coloane este mai redus, deoarece aceasta conduce la micșorarea timpului de staționare a fluidelor și, ca urmare, a gradului de colmatare a talerelor, fenomen generat de reacțiile de polimerizare a componenților chimici din amestecurile supuse separării;

— simularea a pus în evidență faptul că separarea putea avea loc în condițiile impuse de proiectant, numai pe două coloane și nu pe patru;

— soluțiile găsite, confirmate de funcționarea fizică a numai trei coloane, s-au materializat printr-o reducere substanțială a cheltuielilor de exploatare, în condițiile obținerii parametrilor proiectați cu una sau două coloane mai puțin; scoaterea din funcțiune a două coloane ca nefiind oportune prin efectele negative amintite, înseamnă o economie de investiție de circa 2 mil. lei în ansamblul de separare prin distilare, aceste coloane putînd fi folosite pentru înlocuirea coloanelor rămase în funcțiune, atunci cînd acestea intră în revizie. Astfel, timpul de funcționare a coloanelor în serie se poate mări substanțial și — odată cu aceasta — volumul producției în instalație.

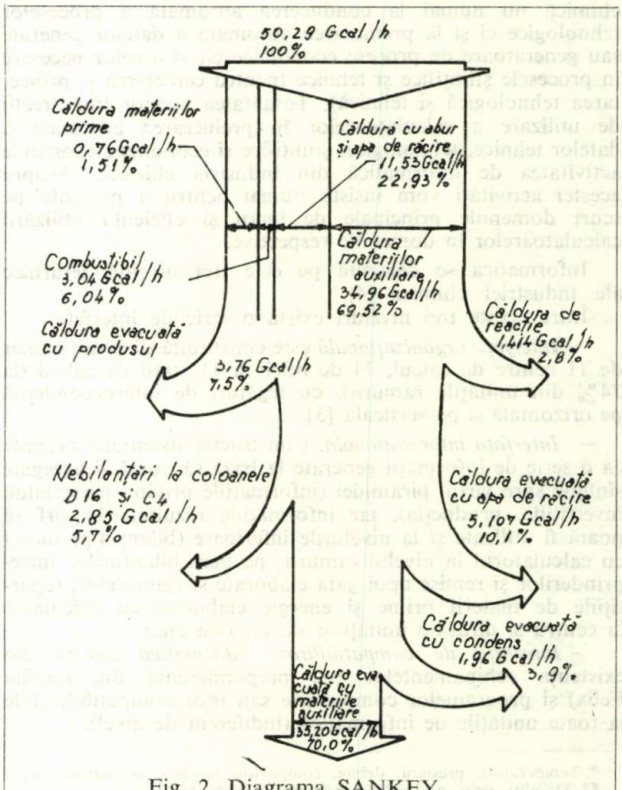


Fig. 2. Diagrama SANKEY.

Tabelele obținute de la calculatorul electronic prin simularea trenului de coloane, prezintă o serie de rezultate care descriu desfășurarea procesului în coloană. Spre exemplu, pentru o zonă a coloanei din jurul talerului de pe care se prelevează extracția laterală, valorile calculate ale presiunilor, temperaturilor, debitelor de lichid și vapori pe talere. Acest tabel a oferit o imagine a regimului termic și hidrodinamic, creat în coloană arătînd că majoritatea componenților ușori, avînd puncte de fierbere coborîte, se concentrează spre vîrful coloanei, iar cei grei (cu puncte de fierbere mai ridicate) se repartizează spre baza coloanei.

Important în această cercetare a fost faptul, confirmat de situația reală a funcționării coloanei, că izoprenul (cod B04004), component esențial în produsul finit, prezintă o maximă concentrație în cea de-a doua coloană a trenului, unde, de altfel, era plasată extracția laterală. În plus, calculele au precizat că talerul nr. 120 de pe care, conform proiectului, se făcea extracția laterală, era incorect ales, cea mai mare concentrare, sub aspectul valorii fracției molare a componentului B04004 producîndu-se pe talerul 140.

Simularea cu calculator a permis cercetătorilor și proiectanților care au conceput instalația să adopte deciziile cele mai adecvate pentru îmbunătățirea funcționării coloanelor, al căror principal efect economic constă în faptul că, reducînd numărul opririlor neprevăzute pentru curățirea talerelor, se elimină pierderile de producție, în raport cu capacitatea proiectată, pierderi care însumează zeci de milioane de lei pe an, în timp ce aplicația cu calculator nu a costat decît 1 150 mii lei.

c. La nivelul Institutului de Cercetare Științifică și Inginerie Tehnologică pentru Petrochimie și Rafinării din Ploiești, în ultimii 6 ani, de cînd s-a introdus proiectarea asistată de calculator, a căror costuri s-au ridicat la numai 14 360 mii lei, s-au realizat economii de:

— 4 200 mii lei la proiectare, ca urmare a întocmirii devizelor pe calculator;

— 150 000 mii lei, la investiții (prin dimensionarea optimă a echipamentelor, conductelor, coloanelor, robinetelor de reglare etc.);

— 90 000 mii lei, la consumuri energetice și de materii prime, prin exploatarea instalațiilor proiectate cu ajutorul calculatorului.

Coeficientul de eficiență obținut (ε), care s-a calculat raportînd efortul la rezultate, este foarte favorabil:

$$\varepsilon = \frac{14\ 360}{244\ 200} = 0{,}059.$$

Rezultă că, pentru a se obține, cu ajutorul informaticii, economii de 1 000 lei, s-a cheltuit o sumă de numai 59 lei [8].

În conducerea proceselor tehnologice cu calculator, cercetătorii, proiectanții și personalul muncitor din unitățile chimice și de informatică au obținut o serie de rezultate bune.

Dacă, la începutul cincinalului trecut, în industria chimică era introdus un singur calculator de proces, în prezent funcționează sau sînt în curs de testare calculatoare în conducerea proceselor de piroliză, de fabricare a polietilenei, acrilonitrilului, fibrelor și firelor chimice (lactama și policondensarea esterilor), sodei, aluminiului, în conducerea procesului de prelucrare a cauciucului etc.

Sistemele de conducere cu calculator a proceselor tehnologice în industria chimică îndeplinesc funcțiuni, cum sînt: controlul bilanțurilor de materiale, catalogări ale parametrilor de funcționare a instalațiilor, supervizări ale procesului tehnologic și conducerea proceselor tehnologice cu circuit închis (buclă închisă). Cîteva exemple [7]:

• Prin conducerea în buclă închisă, cu un calculator avînd o capacitate de memorie de 64 ko, a 18 linii de policondensare a esterilor, la instalația de fabricare a firelor și fibrelor poliesterice la Combinatul de Fibre Sintetice-Iași la nivelul unei producții de 47 000 t/an, economiile de 5% determinate de aceasta se materializează anual la 340 MWh și 5 299 Gcal.

Cheltuielile de investiții pentru introducerea sistemului de conducere cu calculator a procesului de policondensare a esterilor au fost recuperate în termen de numai un an, din economiile de energie și materii prime realizate prin această introducere.

• La Întreprinderea de Aluminiu — Slatina a fost introdusă automatizarea cu calculator a procesului de electroliză. Practic există un sistem Siemens format din 16 microcalculatoare, plus un minicalculator coordonator, avînd o capacitate totală de memorie de 912 ko.

Funcția principală a sistemului este reglarea electrolizei și, prin aceasta, optimizarea consumului de energie electrică în sensul minimizării lui.

La finele anului 1982, într-un raport al Consiliului Central de Control Muncitoresc al Activității Economice și Sociale din cadrul C.C. al P.C.R., se arată că la întreprinderea amintită au fost introduse la producerea aluminiului calculatoare de proces pentru două hale de electroliză, din cele zece existente, ceea ce a condus la reducerea consumului de energie electrică, la aceste două hale, cu 200—300 kWh/t de aluminiu. La limita inferioară a economiei menționate în raport, eficiența sistemului, prin reducerea consumului de energie electrică, este de 10 000 MWh pe an [8].

Termenul de recuperare a investiției din economii este de circa 6 luni.

6. Microprocesoarele în industria chimică constitue o perfecționare a automatizării de dată relativă recentă. Ea este o consecință a progresului revoluționar în industria componentelor electronice adus de integrarea pe scară foarte largă a acestora. O capacitate mare de memorie și de comandă poate fi concentrată într-un aparat de mărimea unei pastile! (Chip) [l. engleză].

Coeficientul pentru etapa a 6-a de automatizare poate fi calculat prin raportarea *numărului parametrilor controlați și reglați prin microprocesor la numărul total al parametrilor reglați și controlați automat.*

În industria chimică de la noi se acționează pentru introducerea microprocesoarelor pe două căi: ele sînt încorporate în sisteme cu calculator pentru conducerea complexă a unei instalații tehnologice sau sînt utilizate ca atare pentru conducerea automată directă și de înalt nivel bazată pe prelucrarea distribuită a datelor [9].

Așa cum rezultă din experiența dobîndită de noi pînă în prezent, cît și din unele lucrări anterioare [10] se poate concluziona că utilizarea microprocesoarelor, fie în cadrul prelucrării centralizate, fie în cadrul celei distribuite, apare ca fiind foarte eficientă, datorită accesibilității lor deosebite. Ele pot fi practic folosite în toate domeniile industriei chimice: rafinarea țițeiului (în instalații de distilare atmosferică și în vid, reformare catalitică, cracare catalitică, absorbție, fracționare gaze etc.), piroliza hidrocarburilor, sinteze ale monomerilor, polimerizări și sinteze mase plastice, cauciuc și fibre sintetice, obținerea de clorosodice și clorderivați, pesticide, îngrășăminte chimice, săpunuri și detergenți, produse farmaceutice și coloranți. Microprocesoarele pot fi deci considerate în prezent ca fiind cele mai perfecționate și eficiente componente în structura sistemelor de automatizare a proceselor din industria chimică.

7. Robotizarea și conducerea proceselor prin „inteligență artificială" se află în industria chimică românească la începuturile lor.

Debutul a fost făcut, spre exemplu, cu automatizarea desenului tehnic cu ajutorul computerizării și robotizării acestuia. La Centrul de Calcul al Industriei Chimice se află în funcțiune un sistem care calculează și desenează automat orice fel de scheme tehnice și tehnologice, grafice, curbe izonoxe, planuri de amplasare și planuri de ansamblu, hărți cu curbe de niveluri etc.

Pentru sistemele de conducte, sistemul respectiv execută toate calculele, descriind automat la scară schemele izometrice de amplasare a conductelor, armăturilor și pieselor aferente și elaborînd în același mod listingul de materiale necesare. Un exemplu foarte apropiat de noțiunea de „inteligență artificială" este legat de aplicațiile privind trasarea cu ajutorul sistemului respectiv a curbelor izonoxe, procedeu cu ajutorul căruia se determină izonoxele existente în incinta și în împrejurimile marilor combinate industriale și implicit gradele de poluare a atmosferei în diferite zone și măsurile de combatere și eliminare a acestei poluări. Procedeul este bazat exclusiv pe știință, în sensul că pe bază de date cu caracter științific el simulează existența noxelor în zonele cercetate fără a se face în prealabil nici un fel de ridicări de probe reale sau de analize a compoziției aerului [11].

Toate componentele necesare aplicației sînt creații de vîrf ale tehnicii, tehnologiei și științei. Astfel, pentru executarea aplicației sînt utilizate:

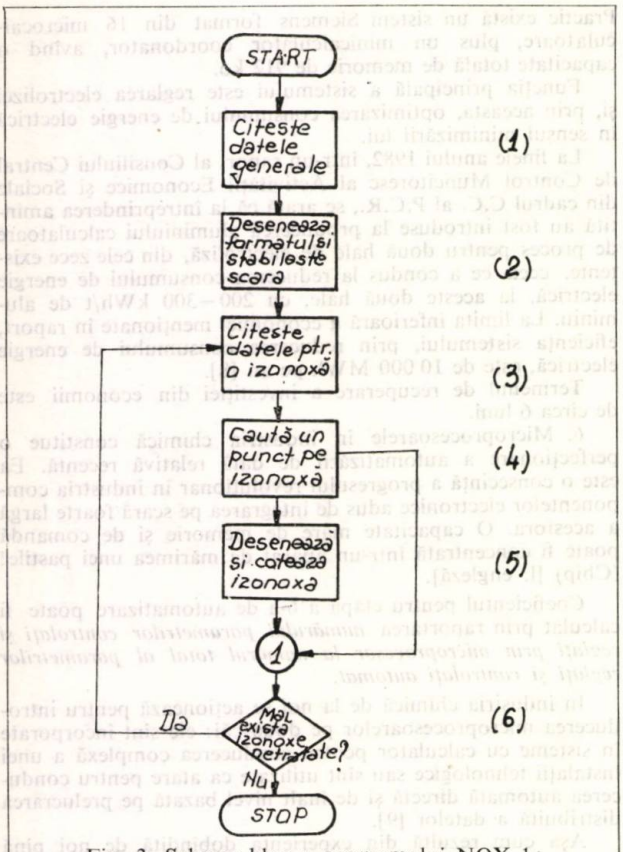


Fig. 3. Schema-bloc a programului NOX 1:

Programul NOX 1 este destinat desenării curbelor izonoxe pentru orice poluanți atmosferici. Pentru aceasta sînt necesare date generale *(1)* (coordonatele surselor de poluare, debitul de poluant, temperatura poluantului, direcția și viteza vîntului etc.) cu ajutorul cărora se desenează formatul și se stabilește scara de desen *(2)*. În continuare, programul citește datele pentru un nivel al noxei *(3)*, caută un punct de izonoxă *(4)* din care începe trasarea și cotarea curbei *(5)*. Blocurile *(3)*, *(4)*, *(5)* se repetă pentru toate nivelurile pentru care se dorește să se deseneze izonoxele.

I. *Echipamente*:

— un calculator electronic cu capacitate de memorie de maximum 128 ko:

— o instalație de desen automat de tip „plotter" formată din masă cu dispozitiv de desen și minicalculator propriu care comandă această instalație.

II. *Programul*:

— un program pentru calculator (Nox 1) elaborat de specialiștii de la centrul de calcul.

III. *Date științifice de natură fizico-chimică*:

— particularitățile fizico-chimice ale noxelor;

— coordonatele punctelor de degajare a noxelor;

— condițiile atmosferice din zonă;

— limitele maxime admise pentru fiecare din noxele examinate.

Scopul urmărit prin aplicarea procedeului respectiv este acela de a se obține hărți izonoxe ale zonei ce prezintă interes, în care să fie precis desenate curbele exprimînd concentrațiile de substanțe nocive în atmosferă (μ g/m^3) sub și peste limitele maxime admise.

Datele care sînt utilizate ne sînt oferite de cunoașterea științifică și se referă la:

— densitatea și temperatura noxei la degajarea ei;

— H, ⌀, debitul etc. pentru punctele (părțile din instalația industrială) care degajă în atmosferă noxe;

— viteza și direcția vîntului, stabilitatea atmosferei (gradul de turbulență atmosferică), temperatura aerului;

— concentrațiile maxime admisibile (C.M.A.) pentru fiecare din noxele examinate.

Pe baza acestor date, cunoscute sau stabilite, se simulează, prin calcul și desen automat, diferitele variante în funcție de modificarea unor mărimi variabile: viteza și direcția vîntului, stabilitatea atmosferei, temperatura aerului etc.

Schema logică a programului pentru execuția automată a hărților izonoxe este dată în figura 3.

Prezentăm hărțile izonoxe executate automat, în vederea determinării gradelor de poluare a atmosferei cu SO_2 în combinatele de fire și fibre chimice Corabia (figura 4) și Săvinești (figurile 5 și 6) și împrejurimi. Pe hărți, sursele (coșurile de degajare) sînt reperezentate prin cerculețe cu numere de ordine în interior. În colțul din stînga jos se află scara hărții indicată grafic, iar în colțul din dreapta sus sînt caracteristicile vîntului (direcția vîntului — pentru oricare dintre cele 8 direcții ale rozei vîntului — este indicată de săgeată, iar viteza este scrisă explicit).

Fiecare curbă izonoxă este notată cu valoarea noxei pe care o reprezintă. Curbele se pot executa cu două culori, pentru a pune în evidență concentrația maximă admisă. În exemplele date, curbele de dispersie a noxelor desenate cu linii întrerupte reprezintă limitele admise, în cazul dat de 0,25 g/m^3, iar cele desenate continuu, depășirea acestor limite.

Pentru C.F.S. Corabia, varianta rezultată a presupus o viteză a vîntului de 1,5 m/s, iar variantele pentru C.F.S. Săvinești au luat în considerare viteza vîntului de 0,75, respectiv 2 m/s.

Din studiul hărților se observă dispersia concentrațiilor de SO_2 în atmosferă, în cadrul și în jurul obiectivelor industriale în discuție, în condiții diferite de viteză și direcție a vîntului în raport cu punctele de poluare considerate, precum și zonele în care, în condițiile date, noxele se înscriu sub sau peste limitele admise (C.M.A.).

Eficiența aplicației respective poate fi privită din două puncte de vedere:

a) ea pune la dispoziție cercetătorilor, proiectanților și beneficiarilor tehnologiilor noi toate datele necesare proiectării, amplasării și dimensionării punctelor (a părților din instalațiile industriale) prin care se degajă noxele, precum și datele necesare elaborării măsurilor și echipamentelor de captare a acestora, pentru ca în zonă să nu se depășească C.M.A. de

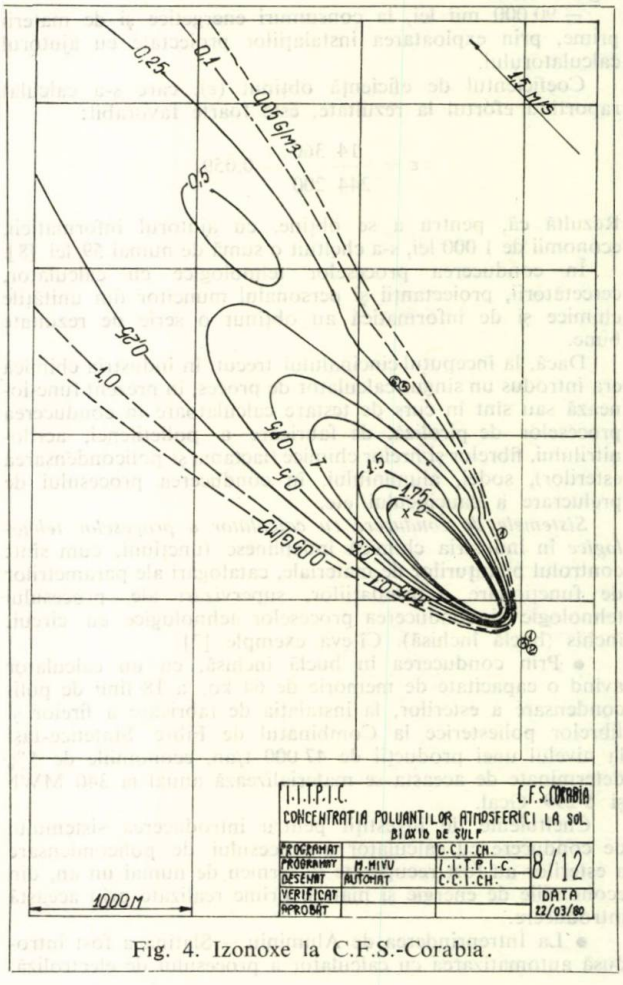


Fig. 4. Izonoxe la C.F.S.-Corabia.

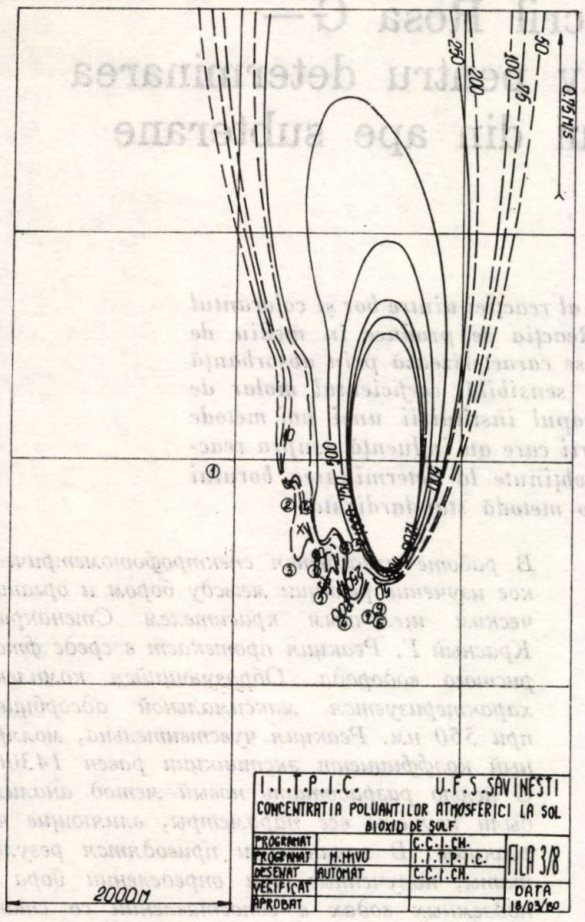


Fig. 5. Izonoxe la U.F.S.-Săvineşti.

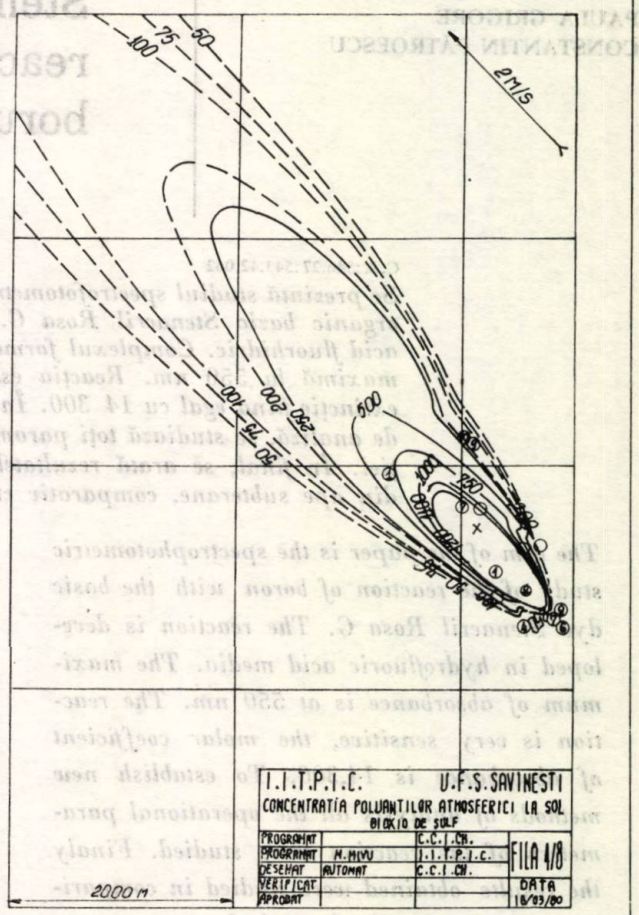


Fig. 6. Izonoxe la U.F.S.-Săvineşti.

noxe. Pentru instalaţiile în funcţiune, aceste analize servesc la proiectarea noilor măsuri privind limitarea noxelor în zonă în cadrul C.M.A.;

b) din punct de vedere tehnic, o hartă izonoxă se execută automat în circa 7—8 min care includ şi timpul necesar calculelor, cu grade de eroare pentru valoarea concentraţiilor şi amplasarea curbelor egală cu zero, în timp ce manual analiza complexă pentru mai multe puncte este practic imposibil de rezolvat, iar analiza pentru un singur punct (inclusiv harta) se poate executa în minimum două săptămîni, cu grade de eroare a curbelor şi concentraţiilor ce se înscriu în circa 10—15%.

În automatizarea proceselor industriale chimice, roboţii vor avea în viitorul apropiat un rol esenţial atît în uşurarea muncii omului, prin exonerarea lui din spaţiile nocive şi cu necesităţi de eforturi umane, mai ales fizice, mari, cît şi în creşterea substanţială a productivităţii muncii. Manipulatorii şi roboţii au şi vor avea cîmp mare de acţiune în perfecţionarea acţionărilor automate în tehnologiile de: prelucrare a maselor plastice, cauciucului, condiţionării medicamentelor, cosmeticelor, lacurilor şi vopselelor, îngrăşămintelor şi produselor anorganice, aluminiului şi altor metale neferoase, negrului de fum, firelor şi fibrelor chimice etc.

La „Rifil" Săvineşti, funcţionează de cîţiva ani un robot care, avînd mai multe grade de libertate, serveşte automat opt ringuri de filare, supraveghind funcţionarea lor normală şi intervenind pentru reluarea procesului de producţie, ori de cîte ori apar ruperi de fire (pe care le reînnoadă) sau alte defecţiuni.

Pentru anii 1984—1985 se prevede dezvoltarea puternică a robotizării, introducerea în industria noastră chimică a cel puţin 100 de manipulatori şi roboţi industriali în sectoarele tehnologice menţionate. Pentru anul 1985 se prevede ca 50% din creşterea productivităţii muncii în sectoarele prelucrătoarele ale industriei chimice să se asigure pe calea robotizării.

Coeficientul de automatizare pentru etapa a 7-a de automatizare cu roboţi poate fi calculat raportîndu-se *numărul operaţiilor efectuate mecanic şi automat într-un proces tehnologic* la *numărul total al operaţiilor ce se efectuează în acest proces.*

★

Personalul muncitor din activitatea de cercetare — proiectare şi producţie ehimică are un rol determinant în perfecţionarea sistemelor de automatizare la nivelul exigenţelor actualei etape, caracterizată de tovarăşul Nicolae Ceauşescu la Congresul al XII-lea al P.C.R. ca fiind „deceniul ştiinţei, tehnologiei, calităţii şi eficienţei".

Bibliografie

1. NICOLAE CEAUŞESCU, Raportul C.C. al P.C.R. cu privire la activitatea P.C.R. în perioada dintre Congresul al XI-lea şi Congresul al XII-lea şi sarcinile de viitor ale partidului, Bucureşti, Ed. Politică, 1979.
2. NICULESCU-MIZIL, E., Cibernetica şi aplicaţiile ei în tehnica şi economia industriei, Bucureşti, Ed. Academiei R.S.R., 1973.
3. NICULESCU-MIZIL, E., Cibernetica şi aplicaţiile ei în tehnica şi economia industriei, Bucureşti, Ed. Academiei R.S.R., 1973.
4. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. Chimie, **34**, nr. 3, 1983.
5. NICULESCU-MIZIL, E., Dezvoltarea informaticii în industria chimică. Rezultate şi perspective, în Eficienţa introducerii şi aplicării informaticii în industria chimică, Bucureşti, Centrul de Calcul al Industriei Chimice, 1983.
6. NICULESCU-MIZIL, E., Aplicaţii ale ciberneticii tehnologice în sisteme industriale, Comunicare la a X-a Consfătuire a termoenergeticienilor din România, Braşov, 9—11. XII. 1983.
7. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. Chimie, **31**, nr. 12, 1980.
8. NICULESCU-MIZIL, E., Calculatorul şi eficienţa utilizării lui în ingineria chimică, în Informatica şi dezvoltarea economico-socială a României, I.C.I., ianuarie, 1983.
9. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. Chimie, 33, nr. 4, 1982.,
10. FLORESCU, M., NICULESCU-MIZIL, E., şi colectiv, Cibernetică, automatică şi informatică în industria chimică, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1979.
11. NICULESCU-MIZIL, E., Informatica şi protecţia ecosistemelor, în Ecologie şi protecţia ecosistemelor, Editată de Muzeul judeţean Argeş, Piteşti, 1980.

Intrat în redacţie 17. XII. 1983

GEORGETA BUŞU
PAULA GRIGORE
CONSTANTIN PĂTROESCU

Stenacril Rosa G — reactiv pentru determinarea borului din ape subterane

C.Z.:546.27:543.42.062

Se prezintă studiul spectrofotometric al reacţiei dintre bor şi colorantul organic bazic Stenacril Rosa G. Reacţia se produce în mediu de acid fluorhidric. Complexul format se caracterizează prin absorbanţă maximă la 550 nm. Reacţia este sensibilă, coeficientul molar de extincţie fiind egal cu 14 300. În scopul instituirii unei noi metode de analiză, se studiază toţi parametrii care au influenţă asupra reacţiei. În final, se arată rezultatele obţinute la determinarea borului din ape subterane, comparativ cu o metodă standardizată.

The aim of the paper is the spectrophotometric study of the reaction of boron with the basic dye Stenacril Rosa G. The reaction is developed in hydrofluoric acid media. The maximum of absorbance is at 550 nm. The reaction is very sensitive, the molar coefficient of absorbance is 14,300. To establish new methods of analysis all the operational parameters of the reaction were studied. Finaly the results obtained were studied in comparison with a standard method.

В работе излагается спектрофотометрическое изучение реакции между бором и органическим щелочным красителем Стенакрил Красный Г. Реакция протекает в среде фтористого водорода. Образующийся комплекс характеризуется максимальной адсорбцией при 550 нм. Реакция чувствительна, молярный коэффициент экстинкции равен 14300. С целью разработать новый метод анализа были изучены все параметры, влияющие на реакцию. В заключении приводятся результаты, полученные при определении бора в подземных водах в сопоставлении со стандартным методом.

Pentru determinarea borului din diverse materiale se pot folosi metode spectrofotometrice bazate pe reacţii de complexare cu o serie de coloranţi organici bazici: Albastru de Metilen [1], Albastru de Nil A [2], Albastru Victoria 4R [3], Verde de Metil [3], Verde Brillant [4], Verde Malachit [5], Etil Violet şi Metil Violet [6].

Toate aceste metode se bazează pe următorul principiu: în mediu de acid fluorhidric, borul formează anionul BF_4^-, care se cuplează cu cationul colorantului organic bazic, se stabilizează prin extracţie în solvenţi şi se fotometrează.

În această lucrare se stabilesc condiţiile reacţiei dintre anionul BF_4^- şi colorantul Stenacril Rosa G, produs al firmei ACNA din Italia, în scopul instituirii unei noi metode extractiv-spectrofotometrice pentru determinarea borului din ape subterane.

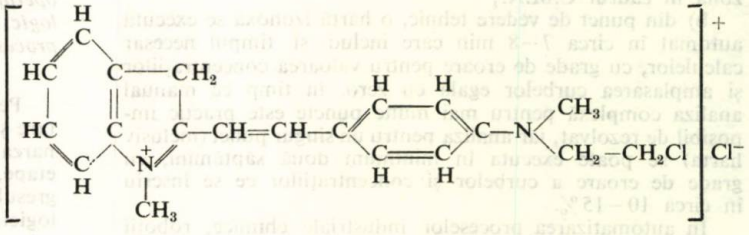
Partea experimentală

Reactivii utilizaţi

— Soluţie de acid boric cu concentraţia de 2,5 $\mu gB/cm^3$ în 0,5% HF.
— Soluţie de acid fluorhidric 0,5% în apă distilată.
— Soluţie de reactiv 1% în apă.
— Benzen.

Chim. GEORGETA BUŞU, chim. PAULA GRIGORE şi dr. chim. CONSTANTIN PĂTROESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Formula reactivului este următoarea:



Aparatură

Spectrele de absorbţie s-au studiat pe aparatul SPECORD UV—VIZ.

Modul de lucru

În vase de polietilenă cu capacitatea de 25 cm^3, se pipetează între 0,5 şi 4,0 cm^3 soluţie de acid boric în HF 0,5%, preparată în ziua anterioară. Se adaugă 5 cm^3 soluţie de reactiv şi 5 cm^3 apă distilată. Faza apoasă se completează pînă la un volum total de 15 cm^3 cu soluţie de HF 0,5%. Paralel se prepară şi o probă-martor care conţine 5 cm^3 soluţie de HF 0,5% 5 cm^3 apă distilată şi 5 cm^3 soluţie de reactiv.

Se adaugă 10 cm^3 benzen, şi soluţiile se agită timp de 2 min. După aproximativ 30 min, timp necesar pentru separarea fazelor, se prelevează extract organic

cu o pipetă direct în cuvă de 1 cm și se examinează absorbanța, în raport cu martorul, la 550 nm.

Rezultate și discuții

Variația absorbanței cu lungimea de undă. Influența lungimii de undă asupra absorbanței se prezintă în graficele din figura 1.

Din figură se observă că absorbanța maximă a complexului se produce la 550 nm. La aceeași lungime de undă, absoarbe și reactivul, dar într-o proporție cu mult mai mică. Totuși, pentru mai multă siguranță, se recomandă ca examinarea absorbanței complexului să se facă în raport cu soluție martor.

Influența aciditații asupra absorbanței. S-a studiat modul în care concentrația acidului fluorhidric din soluție influențează absorbanța. Rezultatele se prezintă în graficul din figura 2, din care rezultă că absorbanța rămîne practic constantă pentru un adaos de 2—9 cm³ HF 0,5%, la un volum total de 15 cm³ fază apoasă. Experiențele au arătat că pentru un adaos mai mare de acid fluorhidric crește extracția colorantului liber, și examinarea absorbanței devine dificilă. De altfel, această concentrație mică în acid fluorhidric este suficientă pentru producerea reacției și convenabilă pentru faptul că nu atacă sensibil vasele de sticlă.

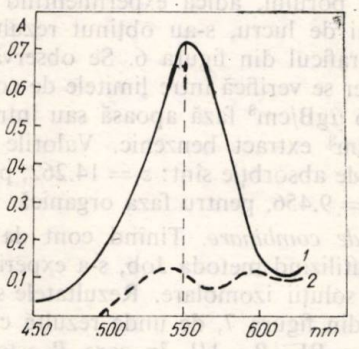


Fig. 1. Variația absorbanței cu lungimea de undă: *1* — complex cu bor; *2* — soluție-martor.

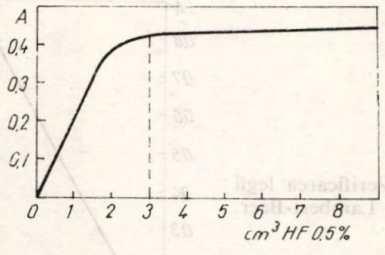


Fig. 2. Variația absorbanței cu concentrația acidului fluorhidric.

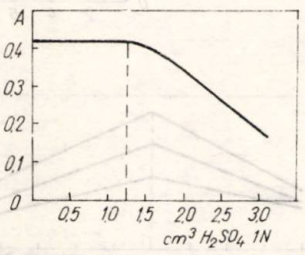


Fig. 3. Variația absorbanței cu concentrația acidului sulfuric.

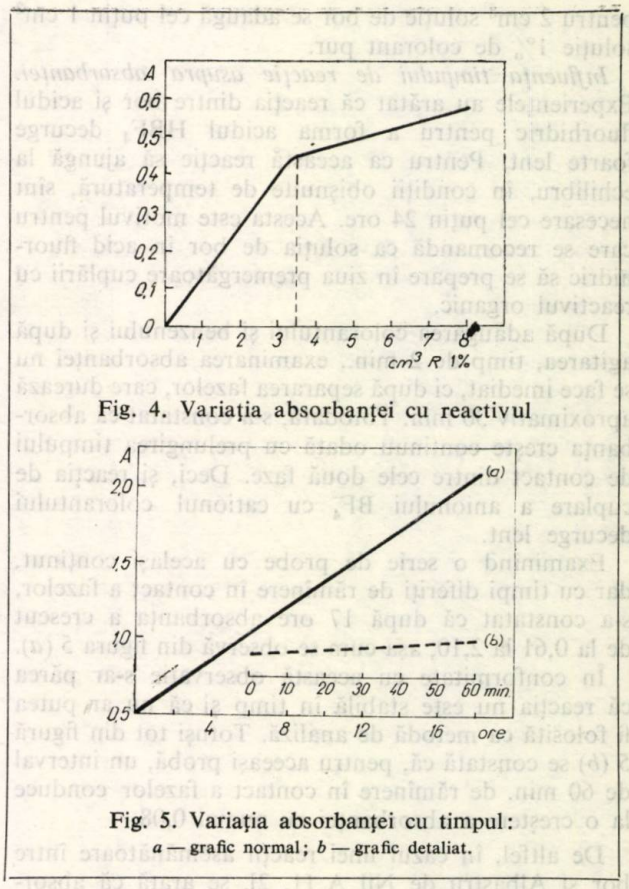


Fig. 4. Variația absorbanței cu reactivul

Fig. 5. Variația absorbanței cu timpul: *a* — grafic normal; *b* — grafic detaliat.

Totodată, s-a examinat și toleranța acidului sulfuric în probe. Rezultatele experimentale se prezintă în figura 3, din care rezultă că acidul sulfuric poate fi tolerat pînă la 1,25 cm³ H_2SO_4 1N pentru volumul total de 15 cm³ fază apoasă. La un adaos mai mare de acid sulfuric se extrage o cantitate mare de colorant și în soluția-martor, și din această cauză scade absorbanța.

Influența colorantului asupra absorbanței. Experimentînd cu cantități crescătoare de colorant, s-a trasat graficul din figura 4, de unde se constată că pentru 2 cm³ soluție de bor sînt necesar cel puțin 3 cm³ soluție de colorant.

Avînd în vedere faptul că în mod obișnuit coloranții organici bazici din comerț sînt tipizați, s-a efectuat și un test asupra purității colorantului. Pentru analiză s-a folosit metoda cunoscută, de descompunere cu un exces dintr-o soluție de oxidant ($K_2Cr_2O_7$) în mediu de acid sulfuric și retitrarea excesului de oxidant cu soluție de reducător (sare Mohr), în prezența indicatorului difenilamină. Calculul s-a efectuat conform reacției stoichiometrice:

$$3C_{20}H_{22}N_2Cl_2 + 55K_2Cr_2O_7 + 220H_2SO_4 = 55K_2SO_4 + 55Cr_2(SO_4)_3 + 6HNO_3 + 6HCl + 60CO_2 + 247H_2O$$

Astfel, s-a stabilit puritatea colorantului ca fiind de 30%. Deci, reacția decurge în bune condiții dacă

pentru 2 cm³ soluție de bor se adaugă cel puțin 1 cm³ soluție 1% de colorant pur.

Influența timpului de reacție asupra absorbanței. Experiențele au arătat că reacția dintre bor și acidul fluorhidric pentru a forma acidul HBF_4 decurge foarte lent. Pentru ca această reacție să ajungă la echilibru, în condiții obișnuite de temperatură, sînt necesare cel puțin 24 ore. Acesta este motivul pentru care se recomandă ca soluția de bor în acid fluorhidric să se prepare în ziua premergătoare cuplării cu reactivul organic.

După adăugarea colorantului și benzenului și după agitarea, timp de 2 min., examinarea absorbanței nu se face imediat, ci după separarea fazelor, care durează aproximativ 30 min. Totodată, s-a constatat că absorbanța crește continuu odată cu prelungirea timpului de contact dintre cele două faze. Deci, și reacția de cuplare a anionului BF_4^- cu cationul colorantului decurge lent.

Examinînd o serie de probe cu același conținut, dar cu timpi diferiți de rămînere în contact a fazelor, s-a constatat că după 17 ore absorbanța a crescut de la 0,61 la 2,10, așa cum se observă din figura 5 (*a*).

În conformitate cu această observație s-ar părea că reacția nu este stabilă în timp și că nu ar putea fi folosită ca metodă de analiză. Totuși tot din figură 5 (*b*) se constată că, pentru aceeași probă, un interval de 60 min. de rămînere în contact a fazelor conduce la o creștere a absorbanței cu numai 0,08.

De altfel, în cazul unei reacții asemănătoare între bor și Albastru de Nil A [1, 2], se arată că absorbanța nu mai variază în timp, dacă agitarea fazelor se prelungește la 2 ore. Dar, pentru o agitare de două ore, este necesar un instrument mecanic special și, din această cauză, se consideră că este mai bine să se renunțe parțial la sensibilitate și agitarea să se facă în numai 2 min.

Deci, dacă se respectă același interval de timp privind agitarea și separarea fazelor, atît pentru etalonare, cît și pentru probe, timpul nu afectează măsurătorile absorbanței.

Influența solventului asupra absorbanței. S-au efectuat extracții într-o serie de solvenți, precum și în amestecuri ale acestora. Rezultatele experimentale se prezintă în tabelul 1. Se constată că o absorbanță mare se obține atunci cînd extracția se efectuează în amestecuri de benzen și cetone, dar, datorită faptului că în aceste cazuri se extrage și mult colorant liber, și separarea fazelor devine dificilă. Se recomandă ca extracția să se efectueze numai în benzen, care, așa cum se observă, conduce la o absorbanță mulțumitoare.

Interferențe. Cationii metalelor trivalente (Fe, Al, Ga, In, Tl, Au) care reacționează cu coloranții organici bazici nu interferează în reacția borului din două motive: a) cationii respectivi reacționează numai în medii puternic acide, b) mulți dintre acești cationi formează cu anionul F^- complecși stabili în faza apoasă. Reacția borului poate fi deranjată de o serie de anioni cu proprietăți reducătoare (S^{2-}, SO_3^{2-}, Cl^-), dar influența acestora se poate elimina fie prin oxidarea prealabilă cu apă oxigenată (S^{2-}, SO_3^{2-}), fie prin adăugarea a cîteva picături de $AgNO_3$, pentru precipitarea anionului Cl^-.

Tabelul 1

INFLUENȚA SOLVENTULUI ASUPRA ABSORBANȚEI

Solventul	Amestec în raport	A
Benzen	—	0,415
Eter etilic	—	0,051
Monoclorbenzen	—	*
Benzen + eter etilic	1:1	0,270
Benzen + acetonă	1:1	0,750
Benzen + acetonă	2:1	0,910
Benzen + metiletilcetonă	1:1	*
Benzen + metiletilcetonă	2:1	2,180

* Se extrage foarte mult colorant liber și nu se poate examina absorbanța

Influența concentrației borului asupra absorbanței. Menținînd constanți ceilalți parametri și variind concentrația borului, adică experimentînd în condițiile modului de lucru, s-au obținut rezultatele prezentate în graficul din figura 6. Se observă că legea Lambert-Beer se verifică între limitele de concentrație 0,037—0,666 μgB/cm³ fază apoasă sau între 0,057 și 1,000 μgB/cm³ extract benzenic. Valorile coeficienților molari de absorbție sînt: $\varepsilon = 14.262$, pentru faza apoasă și $\varepsilon_2 = 9.456$, pentru faza organică.

Raportul de combinare. Ținînd cont de condițiile de lucru și utilizînd metoda Job, s-a experimentat cu trei serii de soluții izomolare. Rezultatele se prezintă în graficele din figura 7, de unde rezultă că raportul de combinare $BF_4^-/R = 1/1$, în care R este reactivul

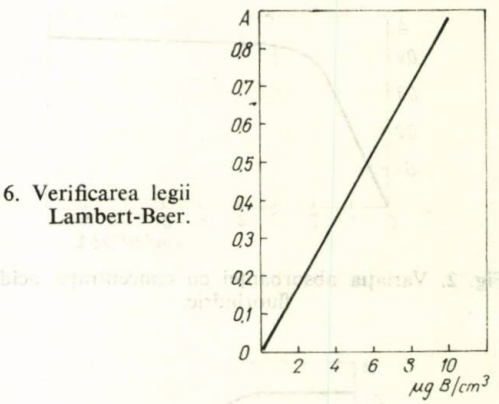


Fig. 6. Verificarea legii Lambert-Beer.

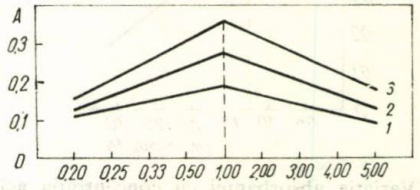


Fig. 7. Stabilirea raportului de combinare:
1 — $5 \cdot 10^{-4}$M; *2* — 10^{-3}M; *3* — $1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$M.

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA BORULUI DIN APE SUBTERANE

Nr. crt.	Sursa de apă subterană	mg B/l apă		Eroare, %
		determinat prin metoda standard cu acid carminic	determinat prin metoda cu Stenacril Rosa G	
1	Radbav, proba 1	0,981	0,983	+ 0,2
2	Radbav, proba 2	1,675	1,683	+ 0,4
3	Rodbav, proba 3	2,490	2,483	− 0,3
4	Rodbav, proba 4	2,408	2,400	− 0,4
5	Mangalia, proba 1	0,505	0,500	− 1,0
6	Mangalia, proba 2	0,184	0,186	+ 1,0
7	Mangalia, proba 3	0,579	0,583	+ 0,7

(colorantul organic bazic). Deci, mecanismul total de reacție este următorul:

$$B^{3+} + 4HF \rightarrow HBF_4 + 3H^+; \quad HBF_4 + B_{org}Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow B_{org}\,BF_4 + HCl$$

în care B_{org} este cationul colorantului organic bazic.

Complexul de asociere $B_{org}\,BF_4$ se extrage în benzen și se examinează spectrofotometric.

Determinarea borului din ape subterane

În flacoane de polietilenă se pipetează 3 cm³ probă de apă subterană și se adaugă 5 cm³ acid fluorhidric 0,5%. Se agită și se lasă în repaus minimum 24 de ore, pentru formarea acidului complex HBF_4. Se adaugă 5 cm³. colorant și apă distilată pînă se completează volumul apos la 15 cm³. Se agită cu 10 cm³ benzen, timp de 2 min. și se lasă în repaus 30 min. Cu o pipetă se prelevează fază benzenică în cuvă de 1 cm și se examinează absorbanța la 550 nm în raport cu soluția-martor. Se extrapolează la graficul de etalonare. Rezultatele experimentale se prezintă în tabelul 2.

Concluzii

Din tabelul 2 se constată că metoda spectrofotometrică propusă în această lucrare, pentru determinarea borului din ape subterane, conduce la rezultate comparabile cu cele obținute prin metoda standardizată, bazată pe utilizarea acidului carminic.

Bibliografie

1. ISOZAKI, A., UTSUMI, S. Bull. Soc. Chem. Japan, **47**, nr. 11, 1974.
2. SKAAR, O. B., BODE, I. Anal. Chim. Acta, **56**, nr. 1, 1971.
3. PARALESCU, I., COȘOFREȚ, V. V., Rev. Chim., **25**, nr. 11, 1971.
4. MARCENKO, P. V., Zavod. Lab., **27**, 1961. p. 801.
5. KERENMAN, I. M., SIDERENKO, L. B., Tr. Kim. Tekhnol., **2**, 1968, p. 127, C.A., 67025w, **71**, nr. 14, 1969.
6. BĂNĂȚEANU, GH., POPOVICI, T., SCHIPESCU, A., Bul. Inst. Petrol și Gaze, **19**, 1972, p. 221.

Iutrat în redacție: 11.XI.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Tc. Supplement Volume 2. Metal. Alloys. Compounds. Chemistry in Solution. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Tc. Volum suplimentar 2. Metalul. Aliajele. Compușii. Chimia soluțiilor.** Springer Verlag, Berlin, 1983.

Volumul 2, despre tehnețiu, urmează la scurt timp după primul, completînd unica monografie existentă în literatură, cu noi și importante date despre elementul 43, cu atît mai interesant, cu cît este vorba de un element artificial, radioactiv, detectat, în natură, numai în cantități infime. Volumul, scris în întregime în limba engleză, este opera unui colectiv de șapte autori din Brazilia, R.F.G. și Marea Britanie.

Volumul descrie prepararea metalului și a compușilor săi, ca și natura și comportarea diferitelor combinații ale tehnețiului, în soluție. Gradul de cunoaștere variază mult, de la compus la compus, cei mai bine cercetați fiind compușii coordinativi, de tip chelatic, datorită aplicării lor în medicina nucleară, sub formă de derivați ai izotopului ^{99m}Tc. În stare metalică, tehnețiul prezintă interes, prin faptul că manifestă superconductibilitate, la o temperatură relativ ridicată (7K), în comparație cu alte materiale superconductoare.

Radioactivitatea tehnețiului, deși de tip B, cu energie relativ scăzută, ridică unele probleme și necesită precauții deosebite, în mînuirea metalului și a compușilor săi, trebuind evitată pătrunderea accidentală în organism.

Numerotarea capitolelor o continuă pe cea din primul volum. Capitolul 11 este consacrat tehnețiului metalic și aliajelor sale. Se prezintă metodele de preparare, proprietățile fizice și chimice cunoscute ale tehnețiului metalic, fazele prezente și magnetice ale aliajelor de tehnețiu.

Capitolul 12, „Compușii tehnețiului", ocupă 110 pagini din volum. Se descrie diagrama de faze a sistemului tehnețiu-hidrogen și compușii K_2TcH_9 și TcH. Compușii cu oxigen sînt mai numeroși și cuprind oxizii binari TcO_2, TcO_3, și Tc_2O_7, acidul pertehnetic $HTcO_4$ și sărurile sale, oxizi terțiari și polinari ai tehnețiului. Se cunosc numeroase combinații binare și complexe ale tehnețiului cu halogenii: fluorurile TcF_5, TcF_6, oxifluorurile TcO_3F, $TcOF_4$, anionii complecși fluorotehnetați, de exemplu, TcF_6^{2-}, TcF_7^- și TcF_8^-, precum și alte combinații, cu clor, brom și iod. Mai puține date există despre compuși ai acestui element cu azot, sulf, selen, telur, bor. Printre compușii care conțin carbon, se numără carburi, cianuri, tiocianați, derivați carbonilici, ca $Tc_2(CO)_{10}$, și numeroși derivați de substituție, precum și derivați organometalici (derivați ciclopentadienici și arsenici).

Un alt capitol vast, capitolul 13, tratează chimia tehnețiului în soluție: electrochimie și reacții redox, reacții de disproporționare și schimb de ligand. Sînt prezentate combinațiile complexe, puse în evidență prin mijloace fizico-chimice, pe care tehnețiul le formează cu un mare număr de liganzi organici și anorganici: hidroxo- și oxo-complecși, halogeno-complecși, chelați cu derivați funcționali organici.

În capitolul 14, este prezentată extracția cu solvenți organici a tehnețiului. A fost folosită o gamă largă de solvenți (eteri alcooli, cetone) și reactivi organofosforici, compuși cu azot și alții, utilizați și pentru extracția altor metale.

Capitolul 15, descrie proprietățile de schimb ionic ale tehnețiului; în capitolul 16, se prezintă metodele cromatografice, de distilare, precipitare și coprecipitare, folosite pentru separarea elementului, iar capitolul 17, tratează extracția tehnețiului cu săruri topite, metale topite și comportarea sa în soluții neapoase.

Chimia tehnețiului imită, în mare măsură, pe aceea a manganului. Este surprinzător, poate, faptul că, deși studiul acestui element a început, în mod serios, abia după 1950, în numai 30 de ani s-au adunat atîtea date și informații, deși singura sursă o constituie preparatele artificiale, de regulă, cele obținute prin prelucrarea produșilor de fisiune a combustibililor uzați, din reactoarele nucleare. Poate că tocmai necesitatea cunoașterii detaliate a acestor materiale a impus studierea atentă a proprietăților chimice ale tehnețiului, alături de ale celorlalte elemente radioactive.

Volumul 2 încheie prezentarea tehnețiului. Realizînd o monografie valoroasă, foarte bine documentată, în volum este prelucrată literatura, exhaustiv prezentată pînă la mijlocul anului 1981, în numeroase cazuri fiind citate și lucrări mai recente. Printre autorii români citați, se numără I. Gălățeanu și colaboratorii.

I. HAIDUC

LUCIA BOSNEA

Determinarea spectrofotometrică a zirconiului (IV) cu Roşu de pirogalol

C.Z.: 543.42.062:546.83

Se studiază interacţiunea dintre ionii de zirconiu (IV) şi Roşu de pirogalol, la diferite valori de pH. În funcţie de pH-ul mediului, natura şi constanta de formare a complexului sînt diferite. Zirconiul (IV) se poate determina spectrofotometric cu ajutorul Roşului de pirogalol, la toate cele trei valori de pH, limita de determinare a metodei fiind 1μ g Zr/ml. S-au determinat, de asemenea, şi ionii interferenţi pentru fiecare valoare de pH.

The interaction in the Zr (IV) — RP system is studied at different pH values. The combination ratio and the formation constant of the complex depend on the medium pH. Zirconium (IV) may be spectrophotometrically determined with RP for the three pH values, the determination limit being of 1 μg Zr/ml. The interfering ions for the above mentioned pH values were also determined.

В работе изучается взаимодействие между ионами циркония (IV) и пирогалолом красным при различном значении pH. В зависимости от pH среды природа и константа образования комплекса различны. Цирконий (IV) может быть дозирован спектрофотометрически с помощью пирогалола красного при всех трех значениях pH; чувствительность метода 1 μг Zr/мл. Были также установлены ионы, интерферирующие при каждом значении pH.

Roşu de pirogalol (RP) este mult folosit, în chimia analitică, pentru determinarea diferiţilor ioni. Se cunosc, astfel, metode de determinare, bazate pe formarea complecşilor intens coloraţi pentru: Mg(II), Ca(II), Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I) [1—5].

Dintre elementele grupei IV b, Ti(III) şi Ti(IV) se pot determina spectrofotometric, cu ajutorul Roşului de pirogalol [6, 7]. În ceea ce priveşte zirconiul, există cîteva indicaţii de interacţiune a acestuia cu RP. Tanaka şi colaboratorii [8] au propus o metodă de determinare spectrofotometrică a aluminiului cu RP şi au găsit că, la $pH = 4{,}8-5{,}2$, zirconiul (IV) interferă ($\lambda_{max} = 525$ nm).

Pande şi colab. [9] au studiat interacţiunea dintre RP şi ionii de zirconiu şi hafniu, găsind că, la $pH = 0{,}8-2{,}5$, Zr(IV) formează un chelat, în raportul 1:1, cu $\lambda_{max} = 520$ nm.

În această lucrare se studiază interacţiunea dintre RP şi zirconiu (IV), la diferite valori de *p*H, în vederea elaborării unei metode analitice de determinare a acestuia.

Chim. LUCIA BOSNEA, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Aparatura şi reactivii utilizaţi

Determinările experimentale au fost făcute cu ajutorul următoarelor aparate:

— spectrofotometru SPECORD UV—VIS (Zeiss-Jena);

— spectrofotometru SPEKOL (Zeiss-Jena);

— *p*H-metru Radelkis OP-401/2.

Soluţiile folosite au fost următoarele:

— soluţie $ZrCl_4$ 10^{-3} M în HCl 10^{-2} N;

— soluţie Roşu de pirogalol (RP) 10^{-3} M în amestec apă: etanol = 1:1 (V/V);

— soluţie-tampon CH_3COOH (1 M) — CH_3COONa (1 M) cu *p*H-ul necesar;

— soluţii apoase de ioni potenţial interferenţi -10^{-2} M.

Tăria ionică a soluţiilor a fost menţinută la $\mu = 0{,}1$.

Soluţiile de tetraclorură de zirconiu au fost standardizate gravimetric, cu acid mandelic [10].

Modul de lucru

În vederea punerii în evidenţă a reacţiei dintre Zr(IV) şi RP, s-au înregistrat spectrele de absorbţie

din domeniul vizibil ale RP, la diferite valori de *p*H, față de martor apă: etanol = 1:1 (V/V).

Apoi, s-au trasat spectrele de absorbție ale sistemului Zr:RP, cu martor colorant de aceeași concentrație și *p*H ca și în soluția de complex.

În spectrul Roșului de pirogalol, au fost găsite maxime de absorbție bine definite, ce au putut fi corelate cu diferitele forme ionice în echilibru. În spectrul sistemului Zr(IV)—RP, s-a găsit un nou maxim, la 605 nm, folosit pentru determinarea zirconiului spectrofotometric.

În acest scop, pentru fiecare valoare de *p*H, la care există o formă a colorantului bine definită, s-a stabilit compoziția complexului, constanta de formare, precum și dreapta de etalonare.

Compoziția complecșilor formați la diferite valori de *p*H s-a determinat cu ajutorul metodei rapoartelor molare [11] și a metodei logaritmice a lui Bent și French [12].

În cazul cînd s-a aplicat metoda rapoartelor molare, s-au preparat 10 soluții (în flacoane cotate de 10 ml), în care concentrația zirconiului a fost menținută constantă (1 ml soluție, cu concentrație inițială 10^{-3} M), iar concentrația RP a fost variabilă (0,25—5 ml soluție RP 10^{-3} M).

În fiecare soluție, s-au adăugat cantități variabile de amestec etanol : apă, în așa fel încît concentrația totală în etanol să fie aceeași, în toate probele.

*p*H-ul a fost menținut constant, fie cu soluție de HCl 10^{-2} N (pentru *p*H = 2,6), fie cu soluție tampon CH_3COOH (1 M) — CH_3COONa (1 M), (pentru *p*H egal cu 4,5 și 7,1).

Soluțiile martor au avut aceeași concentrație și același *p*H, ca în soluție de complex.

Atunci cînd s-a aplicat metoda logaritmică a lui Bent și French [12], s-au preparat două serii de soluții, și anume:

— 9 soluții, în care concentrația zirconiului a fost menținută constantă (1 ml sol. 10^{-3} M), iar concentrația RP a fost variabilă (0,25—5 ml RP 10^{-3} M);

— 9 soluții, în care concentrația RP a fost menținută constantă (1 ml soluție 10^{-3} M), iar concentrația zirconiului a fost variabilă (0,25—5 ml soluție 10^{-3} M).

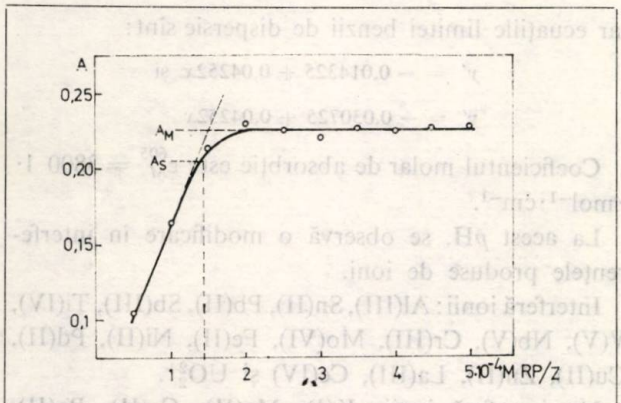


Fig. 1. Determinarea compoziției complexului format în sistemul Zr(IV)—RP, prin metoda rapoartelor molare:

*p*H = 2,6; λ_{max} = 605 nm; μ = 0,1; martor = colorant cu aceeași concentrație și *p*H ca în complex: grosimea stratului = 1 cm $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$M; $C_L = n \cdot 10^{-4}$M; $A_M = 0{,}225$; $A_S = 0{,}205$.

Tabelul 1

FORMELE IONICE ȘI λ_{max} PREZENTATE DE ROȘU DE PIROGALOL ÎN FUNCȚIE DE *p*H

*p*H	λ_{max}, nm		Culoarea reactivului	Specia ionică a reactivului
	Suk [13]	autor		Suk, [13]
0,8 — 2,94	466	470	galben-portocaliu	H_4L
3,0 — 4,75	430	430	roșu-portocaliu	H_3L^-
	542	505	roșu	H_2L^{2-}
5,0 — 6,25	—	430*	roșu-portocaliu	H_3L^-
		505**	roșu	H_2L^{2-}
7,0 — 8,5	542	540	roșu	H_2L^{2-}
8,65—10,4	542	—	roșu-violet	HL^{3-}
11,6 —14,10	580	—	albastru	L^{4-}

* Cu efect hipocromic.
** Cu efect hipercromic și batocromic.

La fiecare soluție, s-a adăugat cîte 1 ml soluție tampon CH_3COOH (1 M) — CH_3COONa (1M) de *p*H = 4,5 și volume corespunzătoare de amestec apă: :etanol 1:1, pentru ca, în soluțiile finale, concentrația în etanol să rămînă constantă.

Volumul final al soluțiilor folosite, pentru ambele metode, a fost de 10 ml.

Absorbanța a fost măsurată, la 605 nm, după aproximativ două ore de la prepararea soluțiilor, în vederea dezvoltării complete și stabilizării culorii.

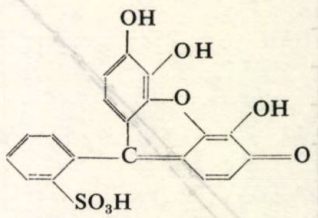
Deoarece zirconiul are mare capacitate de hidroliză în soluție, pentru valorile de *p*H egale cu 4,5 și 7,1 corecția de *p*H s-a făcut după reacția de complexare.

Rezultate și discuții

Din spectrele de absorbție în domeniul vizibil a RP la diferite valori de *p*H , se disting patru domenii de lungimi de undă, pentru care absorbanța este maximă.

Maximele găsite corespund, în majoritatea domeniilor, cu cele indicate de S u k [13] și au fost corelate cu schema de disociere a RP în funcție de *p*H (tabelul 1).

Formula Roșului de pirogalol (RP) este:



Rezultatele obținute, la cele trei valori de *p*H, pentru care există specii ionice bine definite ale colorantului, sînt următoarele:

a. *Sistemul* Zr(IV) — RP *la* *p*H = 2,6

Pentru a determina compoziția complexului format, s-a aplicat metoda rapoartelor molare, din care se deduce raportul de combinare Zr:RP = 1 : 1,5 (fig. 1).

Se știe că, în soluții apoase, ionul zirconiu (IV) are mare capacitate de hidroliză, formînd specii în echilibru, de tipul: $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$ și $Zr(OH)^{3+}$.

Întrucît raportul de combinare Zr:RP a fost găsit egal cu 1:1,5, se poate presupune că, la pH = 2,6, apar în echilibru doi complecşi în amestec, cu rapoartele de combinare Zr (IV): RP = 1:1 şi 1:2:

$$Zr(OH)_2^{2+} + H_4L \rightleftarrows [Zr(OH)_2H_3L]^+ + H^+$$

$$Zr(OH)_2^{2+} + 2H_4L \rightleftarrows [Zr(OH)_2(H_3L)_2]^+ + 2H^+$$

$$2\,Zr(OH)_2^{2+} + 3H_4L \rightleftarrows [Zr(OH)_2H_3L]^+ + [Zr(OH)_2(H_3L)_2] + 3H^+$$

Din datele experimentale, s-a calculat constanta de formare [14] care s-a găsit a fi $K_f = 1{,}61 \cdot 10^9$, valoare ce indică un complex de stabilitate medie.

În vederea stabilirii metodei analitice de determinare spectrofotometrică, s-a trasat dreapta de etalonare, pentru concentraţii cuprinse între 0,91 şi 6,37 μg Zr/ml (10 puncte pe dreaptă).

Pe baza datelor experimentale, aplicîndu-se metoda celor mai mici pătrate [15], s-a calculat ecuaţia dreptei de etalonare

$$y = -0{,}014 + 0{,}05353x$$

precum şi ecuaţiile dreptelor limitei benzii de dispersie:

$$y' = -0{,}000576 + 0{,}05353x \text{ şi}$$

$$y'' = -0{,}027424 + 0{,}05353x$$

Coeficientul molar de absorbţie, calculat după trasarea dreptei de etalonare este $\varepsilon_M^{605} = 4500$ l.mol^{-1}.cm^{-1}.

La această valoare de pH, s-au determinat ionii care interferă, luaţi în concentraţie de 10 ori mai mare ca a ionului de zirconiu. Interferă ionii: K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Ga(III), Sn(II), Pb(II), Sb(III), Ti(IV), V(V), Nb(V), W(VI), Fe(III), Pd(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II), UO_2^{2+}, Ce(IV) şi Th(IV). Nu interferă ionii: Cr(III), Mn(II), Co(II) şi Ni(II).

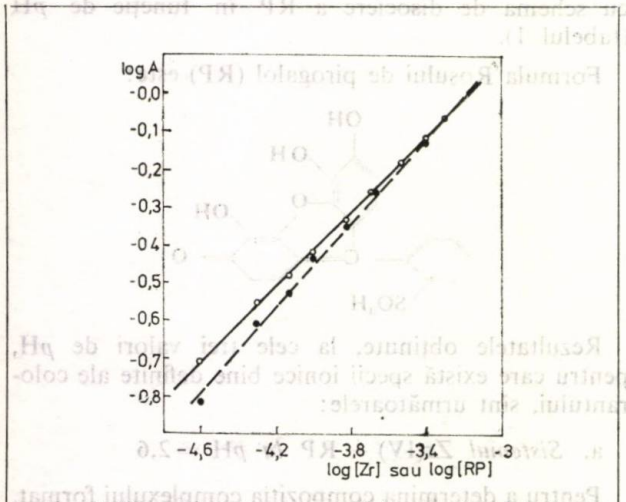


Fig. 2. Determinarea compoziţiei complexului format în sistemul Zr(IV)—RP, prin metoda logaritmică: pH = 4,5; λ_{max} = 605 nm; μ = 0,1; martor = apă: etanol = = 1:1; grosimea stratului = 1 cm; c = 1·10^{-4}M$_4$; —— Zr variabil; RP constant; - - - - Zr constant; RP variabil.

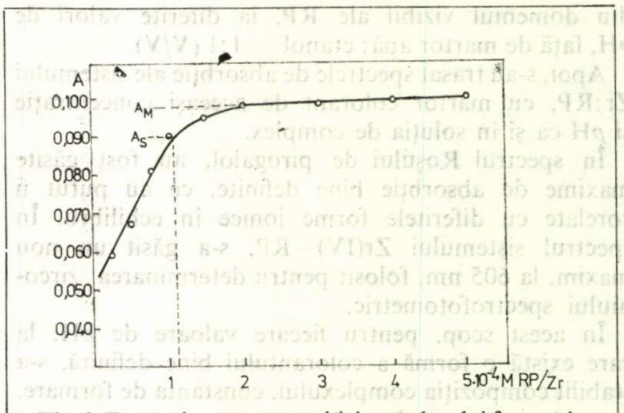


Fig. 3. Determinarea compoziţiei complexului format în sistemul Zr(IV)—RP, prin metoda rapoartelor molare: pH = 7,1; λ_{max} = 605 nm; μ = 0,1; martor = colorant cu aceeaşi concentraţie şi pH ca în complex; grosimea stratului = = 0,5 cm; $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$M; $C_L = n \cdot 10^{-4}$M; $A_M = 0{,}097$; $A_S = 0{,}090$.

b. Sistemul Zr(IV) — RP *la* pH = 4,5

Raportul de combinare şi constantele de formare s-au determinat cu rezultate mai bune, folosindu-se metoda logaritmică a lui B e n t şi F r e n c h [12]. La această valoare de pH, raportul de combinare Zr(IV) : RP a fost găsit egal cu 1:1 iar $K_f = 4{,}4 \cdot 10^7$ (fig. 2).

Echilibrul propus este:

$$Zr(OH)_2^{2+} + H_3L^- \rightleftarrows [Zr(OH)_2H_2L] + H^+$$

Dreapta de etalonare a fost trasată pentru concentraţii cuprinse între 0,91 şi 9,1 μg Zr/ml (10 puncte pe dreaptă).

Ecuaţia dreptei de etalonare este:

$$y = -0{,}0082 + 0{,}04252x$$

iar ecuaţiile limitei benzii de dispersie sînt:

$$y' = -0{,}014325 + 0{,}04252x \text{ şi}$$

$$y'' = -0{,}030725 + 0{,}04252x$$

Coeficientul molar de absorbţie este $\varepsilon_M^{605} = 3800$ l·mol^{-1}·cm^{-1}.

La acest pH, se observă o modificare în interferenţele produse de ioni.

Interferă ionii: Al(III), Sn(II), Pb(II), Sb(III), Ti(IV), V(V), Nb(V), Cr(III), Mo(VI), Fe(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II), La(III), Ce(IV) şi UO_2^{2+}.

Nu interferă ionii: K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Mn(II), Co(II) şi W(VI).

c. Sistemul Zr(IV) — RP *la* pH = 7,1

Raportul de combinare Zr:RP s-a găsit a fi egal cu 1:1 (fig. 3), după cum reiese din rezultatele ob-

ținute prin aplicarea metodei rapoartelor molare. Echilibrul propus este:

$$Zr(OH)_2^{2+} + H_2L^{2-} \rightleftarrows [Zr(OH)_2HL]^- + H^+$$

Constanta de formare s-a găsit a fi $K_f = 3{,}23 \cdot 10^5$.

La această valoare de *p*H, s-a obținut o dreaptă de etalonare valabilă pentru concentrații cuprinse între 1,82 și 8,19 μg Zr/ml (8 puncte de dreaptă). În acest caz, prelucrîndu-se datele experimentale, ecuația dreptei de etalonare este:

$$y = -0{,}02949 + 0{,}020068\,x$$

iar ecuațiile dreptelor limitei benzii de dispersie sînt:

$$y' = -0{,}020311 + 0{,}020068x \text{ și}$$

$$y'' = -0{,}038673 + 0{,}020068x$$

Coeficientul molar de absorbție, calculat după trasarea dreptei de etalonare este $\varepsilon_M^{605} = 2600\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La această valoare de *p*H, interferă toți ionii mai sus amintiți, în afară de Mg(II), care nu interferă.

Metoda analitică de determinare a zirconiului

Dreapta de etalonare

Pentru trasarea dreptelor de etalonare, la fiecare valoare de *p*H, s-au preparat la flacon cotat de 10 ml, soluții în care concentrația zirconiului a fost variabilă (0,1 ml sol. 10^{-3} M — 1 ml sol. 10^{-3} M, deci 0,91—9,1 μg Zr/ml), iar concentrația RP a fost menținută constantă și în exces (5 ml sol. 10^{-3} M deci 200 μg RP). *p*H-ul soluției a fost menținut constant, adăugîndu-se cîte 1 ml soluție tampon CH_3COOH (1 M) — CH_3COONa (1 M) de *p*H-ul necesar și, în final, apă bidistilată, pînă la 10 ml.

Martorul s-a preparat tot în flacon cotat de 10 ml, din 5 ml RP 10^{-3} M, 1 ml soluție tampon, de același *p*H, și apă bidistilată, pînă la semn.

S-a măsurat, apoi, absorbanța, la 605 nm, după două ore de la prepararea soluțiilor.

Interferența ionilor străini

Pentru a stabili ionii are interferă s-au preparat soluții de diferiți ioni în concentrații de 10 ori mai mari decît a zirconiului. Inițial s-a măsurat absorbanța unei soluții formate din 1 ml Zr 10^{-3} M, 5 ml RP 10^{-3} M, 1 ml soluție tampon și apă bidistilată, pînă la volum final de 10 ml; drept martor s-a folosit o soluție formată din 5 ml RP 10^{-3} M, 1 ml soluție tampon și apă bidistilată, pînă la volum final de 10 ml.

Apoi, s-au preparat soluții ce conțineau, pe lîngă ioni de zirconiu, RP și soluții tampon, în proporțiile menționate cîte 1 ml din diverse soluții de ioni interferenți; volumul final a fost menținut, cu apă bidistilată, la 10 ml. Absorbanțele au fost măsurate, la 605 nm, după două ore de la prepararea soluțiilor și au fost comparate cu absorbanța soluției, ce conținea numai ioni de zirconiu.

Domenii de aplicare a metodei

Selectînd *p*H-ul convenabil pentru analiză, metodele propuse pot fi aplicate la determinarea zirconiului (IV) din următoarele tipuri de materiale: zirconiu metalic, aliaje zirconiu—wolfram, prealiaje zirconiu—magneziu, zirconiu—nichel, materiale refractare din dioxid de zirconiu și silicat de zirconiu.

După dezagregarea și trecerea în soluție a probelor respective, zirconiul se poate determina spectrofotometric, procedînd întocmai ca la dreapta de etalonare.

Concluzii

Reacția dintre roșu de pirogalol în soluție etanol: :apă (1:1) și ionii de zirconiu (IV) duce la formarea de complecși ce prezintă absorbanța maximă, la 605 nm. În funcție de *p*H-ul mediului, natura și constanta de formare a complecșilor este diferită.

La $pH = 2{,}6$, se formează un amestec de doi complecși în echilibru de formele $[Zr(OH)_2H_3L]^+$ și $[Zr(OH)_2(H_3L)_2]$ $K_f = 1{,}6.10^9$ și $\varepsilon_M^{605} = 4500\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La $pH = 4{,}5$ raportul Zr(IV): RP = 1:1 ne indică un complex de forma $[Zr(OH)_2H_2L]$ cu $K_f = 4{,}4 \cdot 10^7$ și $\varepsilon_M^{695} = 3800\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La $pH = 7{,}1$, se formează un complex Zr(IV):RP = 1:1 de forma $[Zr(OH)_2HL]^-$, cu $K_f = 3{,}23 \cdot 10^5$ și $\varepsilon_M^{605} = 2600\ l.mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Se observă că, pe măsură ce *p*H-ul crește, stabilitatea complexului scade.

Pentru cele trei valori de *p*H, s-au indicat și metode de determinare spectrofotometrică a zirconiului, limita de determinare a metodei fiind 1 μg Zr/ml.

Bibliografie

1. VODAK, Z. și LEMINGER, O., Chem. Listy. **50**, 1956, p. 2028.
2. JENIČKOVA, A., MALAT, M. și SUK, V., Analyt. Chim. Acta, **50**, 1956, p. 113.
3. SUK, V., MALAT, M. și JENIČKOVA, A., Chem. Listy., **52**, 1958, p. 1798.
4. MALAT, M., SUK, V. și TENOROVA, M., Collect. Czech. Chem. Comms., **25**, 1959, p. 2815.
5. JENIČKOVA, A., SUK, V. și MALAT, M., Collect. Czech. Chem. Comms., **21**, 1956, p. 1257.
6. RAMONAITE, S., ABROMAITYTE, D. și GECAITE, Chem. Abstr. **76**, 1972, 67706a.
7. ABROMAITYTE, D. și RAMONAITE, S. P., Ref. Zhur. Khim.,3 B 81, 1976.
8. TANAKA, T., NAGAKAWA, Y. și HANDA, S., Chem. Abstr., **56**, 1962, 12298 j.
9. PANDE, S. C. și SANGAL, S. P., J. Prakt. Chem., **311**, 2, 1969, p. 329.
10. KODAMA, K., Methods of Quantitative Inorganic Analysis, Interscience, New-York, 1963, p. 355.
11. MEYER, A. S. și AYRES, G. H., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p. 49.
12. BENT, H. E. și FRENCH, C. L., J. Amer. Chem. Soc., 63, 1941, p. 568
13. SUK, V., Collect. Czech. Chem., 31, 8, 1966, p. 3127.
14. DUCA, AL., Chimie analitică generală, Partea I, Inst. Polit. Iași, 1974, p. 294.
15. WORTHING, A. G. și GEFFNER, J., Prelucrarea datelor experimentale, Ed. Tehnică, București, 1959, p. 225.

Intrat în redacție: 2.VIII.1982

EMIL CORDOŞ
ALPÁR FODOR
LADISLAU KEKEDY — NAGY

Sistem de prelucrare a semnalului în fotometria de flacără

C.Z.: 543.41

Semnalul de fotodetector este prelucrat prin integrare electronică în două trepte, pentru semnalul de fond şi pentru semnalul emis de probă. Prelucrarea se face printr-un circuit analog comandat printr-un circuit numeric. Exactitatea măsurătorilor este îmbunătăţită cu un ordin de mărime, sistemul prezentînd o bună linearitate şi imunitate la zgomot.

The photodetector signal is processed by electronic integration in two steps, for the background signal and for the signal radiated by the sample. The processing is performed by an analogical circuit commanded by a numerical circuit. The exactness of the measurements is improved by one order of magnitude, the system exhibiting a good linearity and immunity to noise.

Сигнал фотодетектора переработан двухэтапным электронным интегрированием для сигнала фона и для сигнала, посланного пробой. Переработка осуществляется аналоговым контуром, управляемым цифровой схемой. Точность измерений улучшается порядком величины, причем система имеет хорошую линейность и невосприимчивость при шуме.

Flacăra este cunoscută ca un mijloc dintre cele mai accesibile pentru realizarea unei populaţii de atomi liberi, de concentraţie constantă, într-o regiune bine determinată a spaţiului. Trebuie avut, însă, în vedere că flacăra este un sistem dinamic, iar concentraţia constantă a atomilor liberi este rezultatul unui echilibru între numărul de atomi care părăsesc flacăra şi cei care se formează prin disocierea moleculelor transportate de curentul de gaze. Drept urmare, semnalul analitic dat de populaţia de atomi liberi dintr-o flacără poate prezenta fluctuaţii. La acestea contribuie factorii care controlează introducerea soluţiei de analizat în flacără pe de o parte, şi cei care determină temperatura flăcării şi constanţa acesteia, pe de altă parte.

Îmbunătăţirea semnalelor în fotometria de flacără se poate realiza pe mai multe căi care vizează unii sau alţii din factorii menţionaţi. Astfel, F e l d m a n [1] propune utilizarea unui standard intern, specificînd şi sursele de erori instrumentale în fotometria de flacără, şi anume: limitarea electronică, variaţia nebulizării şi schimbările în configuraţia şi geometria flăcării. O metodă general acceptată este medierea semnalului pe un interval de timp bine stabilit, rezolvată, în general, prin integrarea fotocurentului. Acest procedeu este utilizat pe scară largă şi pentru alte scopuri, cum ar fi: măsurarea vitezei de reacţie [2—4], măsurarea compoziţiei izotopice [5] sau în fluorescenţa atomică [6]. Un integrator bazat pe un conversor curent—tensiune a fost utilizat şi în absorbţie atomică [7]. Pe acelaşi principiu de conversie tensiune—frecvenţă se bazează şi un alt integrator, utilizabil în multiple scopuri, descris de P a r e l e s [8]. Integrarea a fost aplicată la unele aparate comerciale, la care se face o integrare pe o perioadă de timp prestabilită, de ordinul secundelor sau zecilor de secunde, urmată de afişarea fie a valorii rezultate, fie a unei „integrale adevărate", calculată prin raportarea la timpul de integrare. Se realizează, în acest mod, o concordanţă a valorilor la diferiţi timpi de integrare.

În majoritatea cazurilor enumerate se face doar o integrare a semnalului fără a se ţine cont de fluctuaţiile fondului flăcării, compensarea acestuia realizîndu-se prin compensarea electronică anterioară integrării. Această lucrare îşi propune realizarea unui sistem de măsură în fotometria de emisie în flacără, care realizează prin integrare atît reducerea fluctuaţiei semnalului analitic, cît şi a influenţei fondului flăcării, îmbunătăţind astfel raportul semnal—zgomot şi, implicit, precizia şi exactitatea metodei [9].

Schema-bloc a sistemului de măsură este dată în figura 1. Soluţia de analizat este aspirată, pulverizată, iar după separarea picăturilor grosiere în camera de

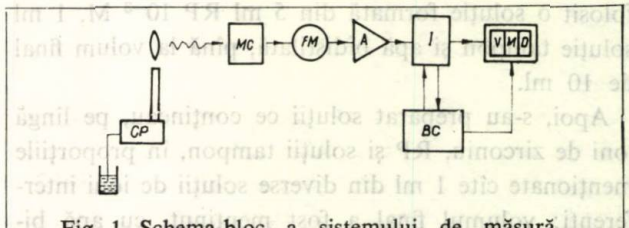


Fig. 1. Schema-bloc a sistemului de măsură.

Conf. dr. chim. EMIL CORDOŞ, chim. ALPÁR FODOR şi prof. dr. chim. LADJSLAU KEKEDY, — NAGY, Universitatea „Babeş-Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

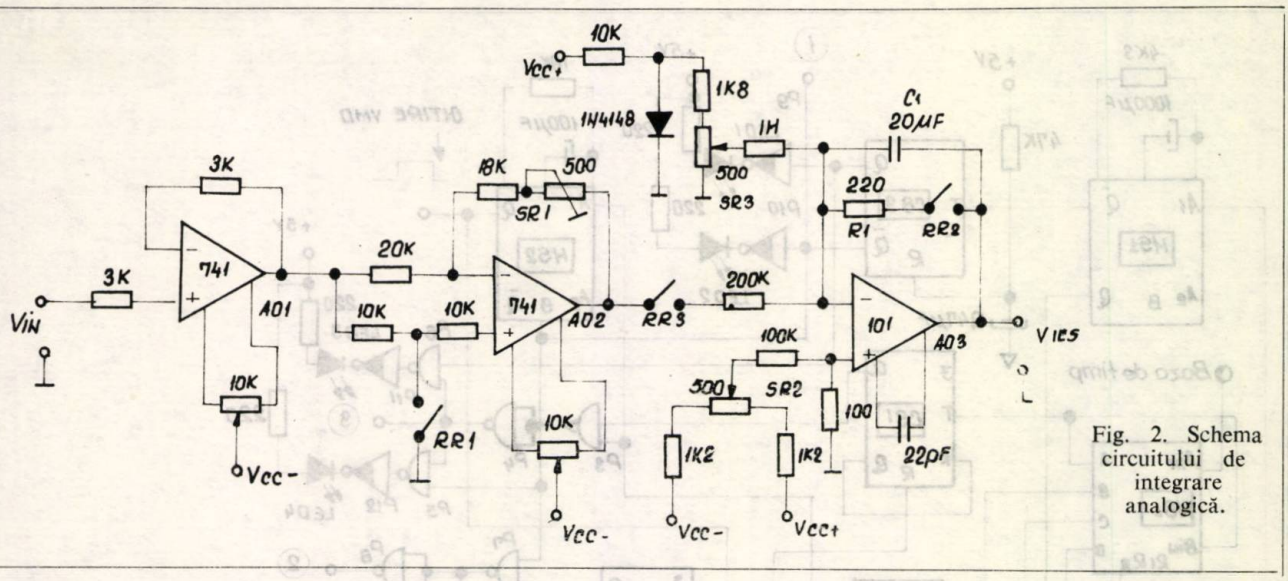


Fig. 2. Schema circuitului de integrare analogică.

preamestecare *CP*, este introdusă în flacăra *F*. Radiația emisă, după ce trece prin monocromatorul *MC*, este detectată de fotomultiplicatorul *FM*, al cărui semnal se amplifică cu amplificatorul *A*, iar apoi, este integrat și afișat pe un voltmetru digital, *VMD*. Blocul de comandă *BC* furnizează semnalele de comandă și sincronizare pentru integrator și pentru voltmetrul digital.

Integratorul utilizat este un integrator analogic, format din trei etaje: repetor, repetor-inversor și integrator (fig. 2). Repetorul este format din amplificatorul *A*01, rolul său fiind acela de adaptor de impedanță între conversorul fotocurent—tensiune care furnizează V_{in} și restul circuitului. Amplificatorul *A02* are rolul de a controla polaritatea tensiunii aplicate integratorului. În funcție de starea releului *RR1*, *A02* poate funcționa ca repetor sau ca inversor. Egalitatea între cele două configurații se realizează cu ajutorul potențiometrului *SR1*. Tensiunea de integrat este aplicată integratorului *A03* prin intermediul releului *RR3*. Circuitul integratorului prezintă o particularitate, în sensul că echilibrarea amplificatorului operațional este concepută de așa manieră, încît influența tensiunii de decalaj și a curentului de polarizare să fie minime. Pentru a nu interveni în circuitul de intrare, compensarea tensiunii de decalaj se realizează la intrarea neinversoare prin *SR2*, iar curentul de polarizare se compensează prin *SR3*. În această parte a circuitului este introdusă dioda 1N4148 cu rol de compensare termică. Releul *RR2* are rolul de a descărca condensatorul *C1*, după ce ciclul de măsurare a fost încheiat și tensiunea integrată a fost citită de voltmetrul digital.

Secvența după care lucrează circuitul, ca și forma semnalelor, în cîteva puncte importante, sînt redate în figura 3. După un impuls de start (START 1), care se realizează manual sau automat, în momentul introducerii în flacără a probei-martor, se asigură un timp de așteptare pentru a permite semnalului emis de flacără să se stabilizeze. În cazul sistemului utilizat de autori, un interval de 8 s a fost suficient. După scurgerea timpului de așteptare, se realizează integrarea fondului, într-un interval de timp stabilit în prealabil, printr-o anumită configurație a circuitului de comandă. Delimitarea timpului de integrare se face prin releul *RR3*. Releul *RR1* fiind deschis, *A02* lucrează ca repetor. La terminarea integrării rezultatul se află înmagazinat în condensatorul *C1*. La un nou impuls de start (START 2), la introducerea probei, urmează un nou timp de așteptare, după care releul *RR1* anclanșează și *A02* trece în configurația inversoare, integrarea efectuîndu-se cu semn schimbat. La terminarea integrării se trimite un impuls voltmetrului digital pentru citirea tensiunii pe condensator, valoare care reprezintă diferența celor două tensiuni integrate. În final condensatorul de integrare *C1* este descărcat prin anclanșarea releului *RR2*.

Semnalele de comandă sînt furnizate de un bloc logic de control, realizat cu circuite integrate digitale. Schema circuitului este redată în figura 4. La apariția unui puls negativ de start, sînt resetate bistabilele *CB*1, *CB*2, *CB*4 și se inițiează monostabilul *MS*1, care emite un puls de 8s. La încheierea acestui puls, care dă timpul de așteptare, numărătorul binar *NB*1 începe să numere pulsurile furnizate de baza de timp. După primul puls numărat, Q_{CB_1} trece în starea 1 logic, marcînd începutul integrării. Din combinațiile *B*, *C*, *D* și *P*1, *P*2 se alege timpul de integrare, conectînd *T* în diferite puncte. La primul front de la 1 la 0, Q_{CB_2} trece din starea 1 în starea 0, adu-

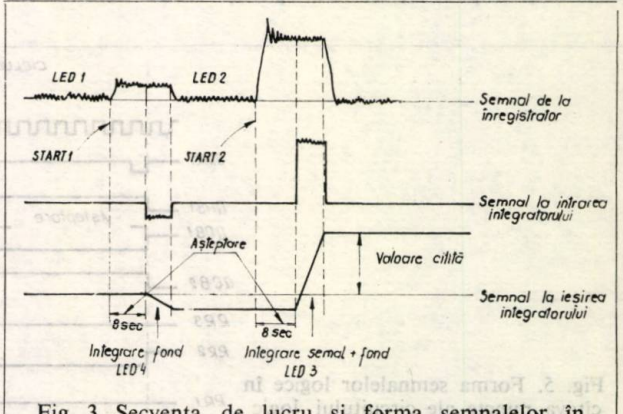


Fig. 3. Secvența de lucru și forma semnalelor în diferite puncte ale circuitului de integrare.

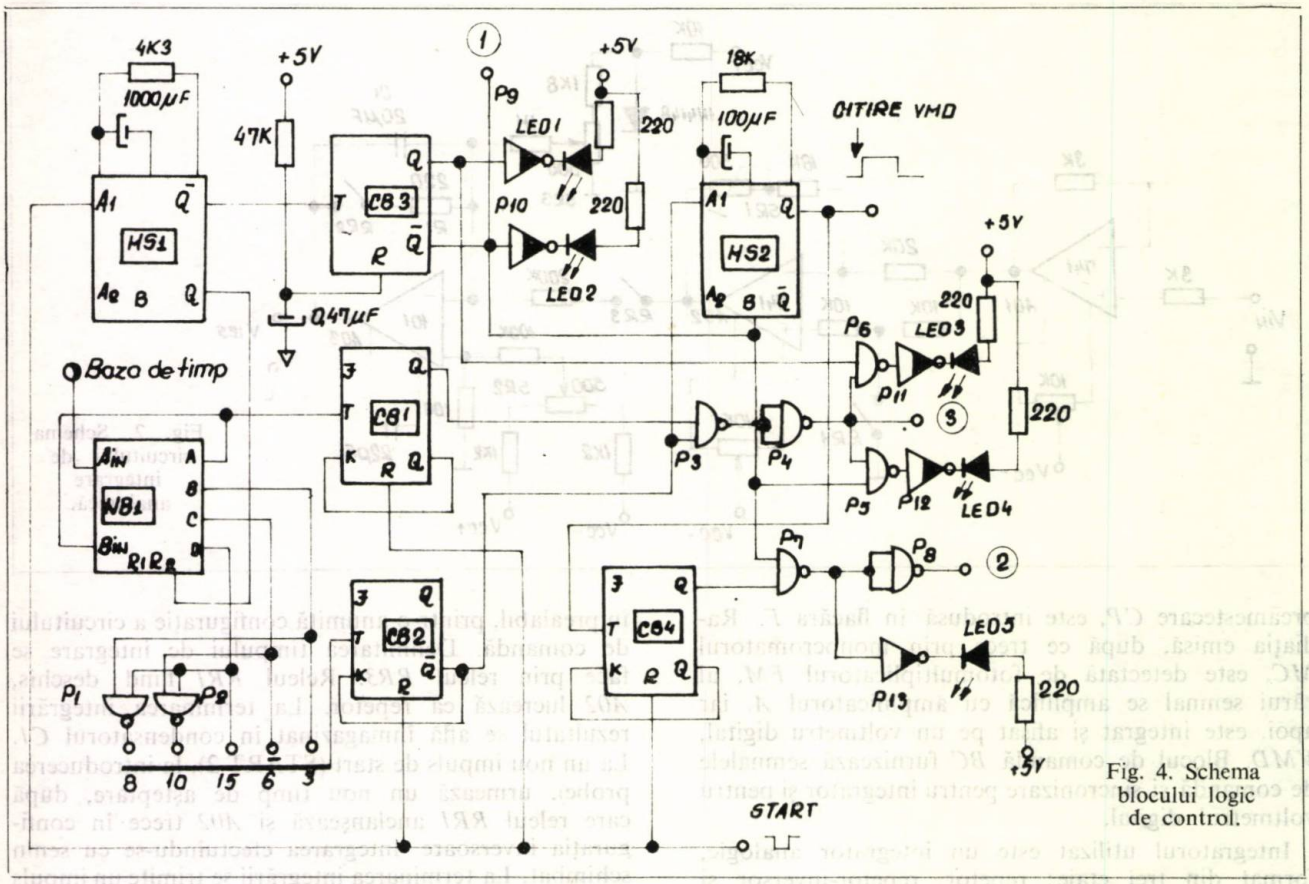


Fig. 4. Schema blocului logic de control.

cînd punctul 3 la zero, prin care *RR*3 decuplează oprind integrarea. La următorul puls de start, ciclul se reia, repetîndu-se integrarea pe aceeași perioadă. Spre deosebire de ciclul anterior în care Q_{CB3} a trecut în starea 0 în urma pulsului primit de la *MS*1, de data aceasta trece în starea 1, comandînd prin punctul 1 anclanșarea releului *RR*1 și, prin aceasta, schimbarea polarității semnalului. Totodată, prin deblocarea monostabilului *MS*2, se emite un puls scurt, care permite voltmetrului digital să citească valoarea tensiunii la care s-a încărcat condensatorul de integrare *C*1. La sfîrșitul pulsului de citire, bistabilul *CB*4 basculează și prin punctul 2 anclanșează releul *RR*2, descărcînd condensatorul de integrare.

Utilizarea sistemului de măsură este foarte simplă, constînd în introducerea succesivă în flacără a martorului și a probei, fiecare operație fiind urmată de un impuls de start. Diferitele faze de lucru în care se află circuitul, sînt indicate pe un panou cu diode electroluminiscente (*LED*), prezentate și ele în figura 4. Funcționarea diodelor are următoarea semnificație: *LED* 1 — urmează introducerea martorului, *LED* 2 — urmează introducerea probei, *LED* 3 — semnal în curs de integrare, *LED* 4 — fond în curs de integrare, *LED* 5 — ciclu de măsurare în curs de execuție. O schemă a stării logice în diferite puncte ale circuitului este dată în figura 5.

Sistemul de măsură a fost testat cu bune rezultate, atît cu semnal electric, cît și în determinări fotometrice de flacără. Astfel, pentru a testa linearitatea sistemului de măsură și, în special, a integratorului, s-au aplicat la intrare diferite tensiuni continue, care au fost integrate pe un interval de 8 s, obținîndu-se un semnal integrat (tabelul 1). Din media a 10 măsu-

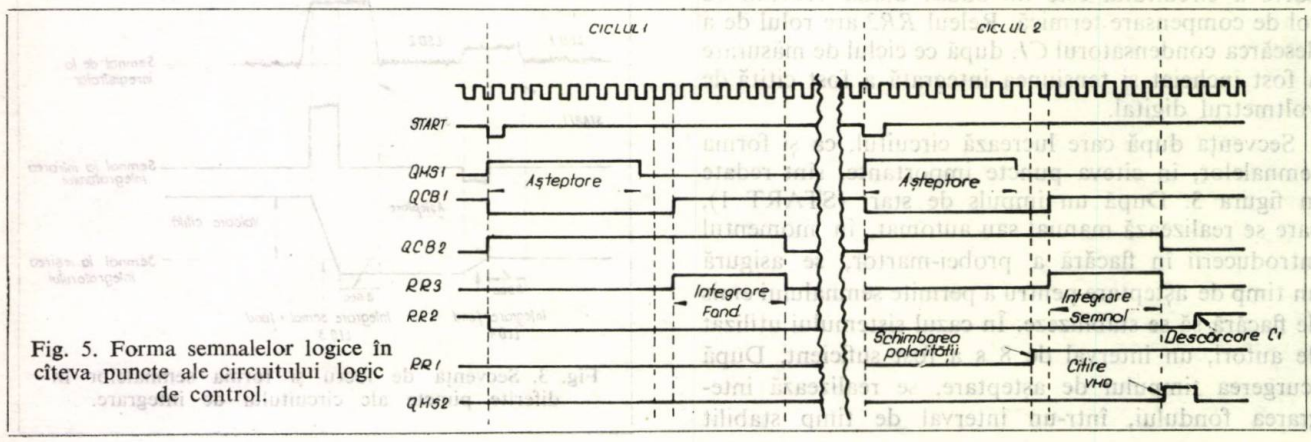


Fig. 5. Forma semnalelor logice în cîteva puncte ale circuitului logic de control.

Tabelul 1

LINEARITATEA SISTEMULUI DE MĂSURĂ

Semnal intrare, mV	Semnal integrat, mV	y calculat, mV	Δy, mV	Δy, %
250	369,63	369,53	−0,10	−0,02
200	295,59	295,54	−0,05	−0,02
150	221,25	221,38	+0,13	+0,06
100	147,44	147,43	−0,01	−0,01
50	73,54	73,48	−0,06	−0,08
25	36,56	36,50	−0,06	−0,16

rători s-a calculat dreapta cea mai probabilă, iar prin înlocuirea valorilor tensiunii de intrare în această ecuație s-a obținut un y calculat. Diferența dintre valoarea semnalului integrat și valoarea calculată, raportată la cea din urmă, reprezintă eroarea relativă Δy, care în majoritatea cazurilor este sub 0,1%, deci linearitatea integratorului este foarte bună, fapt confirmat, de altfel, și de valoarea coeficientului de corelație $r = 0{,}99999$.

Pentru a testa eficiența sistemului de măsură în cazul unui semnal însoțit de zgomot, s-a aplicat la intrare aceeași tensiune continuă de 150 mV, peste care s-a suprapus un semnal alternativ (zgomot) de diferite frecvențe, cuprinse între 50 și 100 kHz. După cum se vede din tabelul 2, valoarea citită după

Tabelul 2

EFICIENȚA SISTEMULUI DE MĂSURĂ LA DIFERITE FRECVENȚE ALE ZGOMOTULUI

Semnal intrare, mV	Amplitudine zgomot, mV	Frecvența zgomot, Hz	Ieșire integrator, mV	Abatere standard, %
150	150	50	224,96	0,10
150	150	200	225,31	0,13
150	150	500	225,12	0,08
150	150	1 000	225,14	0,06
150	150	5 000	225,09	0,07
150	150	50 000	225,16	0,09
150	150	100 000	225,20	0,11

integrator este constantă, independentă de frecvența zgomotului, de aceeași mărime cu semnalul util, iar abaterea-standard pentru o serie de 10 valori, citite pentru o frecvență de zgomot, nu depășește

Tabelul 3

PRECIZIA MĂSURĂTORII LA DETERMINAREA CALCIULUI CU ȘI FĂRĂ FOLOSIREA SISTEMULUI DE MĂSURĂ*

Concentrație Ca	1 p.p.m.		10 p.p.m.	
Valoare citită, mV	direct	după integrare	direct	după integrare
$\bar{y}$	52,23	116,18	463,50	972,40
s	2,21	0,95	13,87	2,63
st	4,99	2,15	41,51	5,95
Precizia, %	± 9,1	±1,8	±8,9	±0,6

* Flacără gaz metan—aer; flamfotometru Heath EU-701.

0,13% din media acestei valori. Eficiența sistemului de măsură reiese clar din tabelul 3, unde se redă precizia măsurătorilor la două niveluri de concentrație, la determinarea calciului, cu și fără utilizarea sistemului de măsură. Precizia s-a calculat raportînd intervalul de încredere, calculat pentru 10 determinări, cu t (0,95; 9), la valoarea medie a celor 10 citiri. După cum se observă, precizia crește cu un ordin de mărime în cazul utilizării sistemului de măsură.

În concluzie, sistemul propus de autori permite efectuarea cu precizie mărită a determinărilor fotometrice, prezentînd o bună imunitate la zgomot, atît în cazul măsurătorilor de semnale simulate, cît și al semnalelor furnizate de sisteme reale.

Bibliografie

1. FELDMAN, F. J., Anal. Chem. **42**, 1970, p. 719.
2. TOREN, E. C., EGGERT, A. A. și SHERRY, A. E., Clin. Chem. **16**, 1970, p. 215.
3. CORDOȘ, E., CROUCH, S. R. și MALMSTADT, H. V., Anal. Chem. **40**, 1968, p. 1812.
4. HICKS, G. H., EGGERT, A. A. și TOREN, E. C. Anal. Chem. **42**, 1970, p. 729.
5. WILLEY, J. F. și TAYLOR, J. W., Anal. Chem. **50**, 1978, p. 1930.
6. FLETCHER, C. R., J. Exp. Biol. **77**, 1978, p. 243.
7. SAMSONI, Z. și PINTER, G., ATOMKI Kozl. **21**, 1979, p. 259.
8. PARELES, S. R., Anal. Chem. **40**, 1973, p. 998.
9. CORDOȘ, E. și MALMSTADT, H. V., Anal. Chem. **44**, 1972, p. 2277

Intrat în redacție: 5.X.1982

ADRIAN VELNICERIU
IONEL GRIGORIU
GHEORGHE DEIXNER
AMELIA ȘTEFĂNESCU

Tehnologii neconvenționale în industria chimică

II. Tehnologii neconvenționale din resurse convenționale

Grupul de tehnologii neconvenționale din resurse convenționale se referă la fabricarea de produse care se obțin prin procedee curente. Astfel de tehnologii se caracterizează, în primul rînd, prin reducerea substanțială a consumurilor energetice, comparativ cu tehnologiile practicate curent. De asemenea, din această categorie fac parte și tehnologiile noi, ce prelucrează subproduse, provenite din diferite procese.

S-au făcut progrese substanțiale în domeniul proceselor electrochimice, mai ales în ceea ce privește electroliza clorurii de sodiu. Așa cum se cunoaște, dacă în calculul energiei specifice consumate se ține seama și de necesarul de energie pentru concentrarea hidroxidului de sodiu (obținut în procedeul cu diafragmă, cu concentrația de 12%, iar în procedeul cu membrană, de 33%), la concentrația de 50%, cît rezultă prin procedeul cu amalgam, atunci consumurile energetice devin practic egale, de circa 2 900 kWh/t NaOH, cu mențiunea că procedeul cu membrană prezintă consumuri cu 10% mai mici [42]. Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi dimensional stabili a permis, între altele, dezvoltarea procedeului cu membrană schimbătoare de ioni. Dacă se micșorează distanța între membrană și electrozi sub 2 mm, deși se înregistrează micșorarea tensiunii în electrolit, apare o nouă creștere a tensiunii în celulă, fenomen ce se atribuie adeziunii crescînde a bulelor de gaz pe suprafața membranei. Acest aspect a fost rezolvat prin membrana Flemion-DX, pe bază de perfluorcarboxilvinileteri, a firmei Asahi, care prezintă un caracter hidrofil ridicat, ce împiedică aderența bulelor de gaz. Suprimarea aderenței bulelor, pe această cale, este cunoscută sub denumirea de „Zero-gap". Acest principiu stă la baza celulei neconvenționale Azec, care, la o densitate de curent de 3 kA/m^2, necesită o tensiune în celulă de numai 2,89 V, comparativ cu 10 kA/m^2 și 4,15 V, la celula cu amalgam, și 2 kA/m^2 și 3,3 V la celula cu diafragmă; un astfel de electrolizor de 64 kA a intrat în funcțiune în anul 1981.

Alt principiu neconvențional îl reprezintă electroliza SPE, la care membrana servește și ca electrolit, procedeul dezvoltîndu-se, în special, la electroliza apei.

Prin introducerea celulei cu catozi de oxigen, se urmărește o scădere considerabilă a consumului specific de energie pînă la 1 500 kWh/t NaOH.

Electrosinteza organică se caracterizează prin faptul că aduce economii de materii prime și nu afectează mediul înconjurător, în comparație cu alte procedee. Problemele pe care le ridică aceste metode, în etapa actuală, constau din conductibilitatea electrolitică mică, difuziunea redusă și prezența unor reacții consecutive, ce duc la reducerea selectivității. Prin crearea de turbulențe în sistemele bifazice, lichid — lichid sau gaz — lichid, din celule, se îmbunătățește net eficiența acestor procedee, prin accelerarea reacțiilor respective. Un astfel de exemplu îl constituie obținerea, cu o selectivitate de 90%, a hexafluorpropilenoxidului, comonomer la obținerea maselor plastice PTFE. Problemele actuale privind dezvoltarea proceselor electrochimice sînt tratate în [43, 44].

Un alt grup de tehnologii neconvenționale este reprezentat de recuperarea metalelor prin electroliză, din ape reziduale, în pat fix, procedeu cunoscut sub denumirea „en Viro-Cell" [45a]; performanțele de epurare reprezintă p.p.m. și p.p.b., fără adaos de alți reactivi. Se recuperează, astfel, Au, Ag, Cu, Sn, Hg, Cd, Zn și altele.

Dacă se consideră cărbunele și apa drept resurse convenționale pentru obținerea de dioxid de carbon și hidrogen, atunci oxidarea anodică în suspensie apoasă a cărbunelui constituie o tehnologie neconvențională pentru obținerea acestora [46]. Celula experimentală, cu diafragmă din ceramică, cu anod în formă de rețea și catod din grafit și platină permite formarea hidrogenului la catod. Se utilizează, drept electrolit, o soluție apoasă de H_2SO_4, la 40—114°C și cu o concentrație de pulbere de cărbune de pînă la 0,18 g/cm^3. Deși productivitatea hidrogenului, raportată la cărbune, este de zece ori mai mică decît cea realizată prin gazeificare termică, condițiile de gazeificare electrochimică sînt mult mai blînde, iar cărbunele rezidual poate fi utilizat pentru alte scopuri; consumul de energie, exprimat prin densitate de curent 1 mA/cm^2, este de circa 2 500 ori mai mic, decît la obținerea hidrogenului pe calea convențională a electrolizei apei.

S-a pus la punct, recent, un procedeu pentru fabricarea sodei, cuplată cu cea a clorurii de vinil, ce utilizează abur de presiune medie și dioxid de carbon [30]. Esența procesului constă în reacția trimetilaminei cu CO_2, ce duce la formarea carbonatului respectiv, urmată de reacția cu NaCl, obținîndu-se carbonat de sodiu (via bicarbonat) și clorhidrat de trimetilamină; clorhidratul, în amestec cu iod și

Nota I a apărut în Rev. Chimie **35**, nr. 2, 1984, p. 148.

Dr. ing. ADRIAN VELNICERIU și ing. AMELIA ȘTEFĂNESCU, ICECHIM — București. Centrul de Cercetări pentru Calitate, Standarde, Analize Economice și Marketing.
Dr. ing. IONEL GRIGORIU, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

$CuCl_2$, în adiponitril ca solvent, constituie sistemul catalitic omogen, în care se absoarbe etilenă, la presiune, clorurîndu-se la dicloretan. După extragere cu abur şi cracare, dicloretanul trece în clorură de vinil, iar trimetilamina se recirculă, după recuperare.

În domeniul sintezei amoniacului, s-a ajuns la un consum energetic de 8,5—10 mii kcal/t, fiind binecunoscute multe variante ale acestui proces, cu grad ridicat de utilizare a energiei. Preocupările în această direcţie continuă, fiind justificate de faptul că instalaţiile de amoniac se prezintă, de fapt, ca producătoare de energie. Dintre efortuile ce se fac, în acest domeniu, se citează noua schemă a procesului Topsoe, S-200 R.F.G., care reprezintă dezvoltarea schemei anterioare S-100 R.F.G., la care s-a introdus răcirea intermediară, între primul şi al doilea pat de catalizator. Conversia ridicată obţinută micşorează gradul de recirculare a gazelor şi permite producerea aburului de temperatură ridicată; cu aceste modificări şi cu o serie de alte îmbunătăţiri energo-tehnologice, se apreciază că se poate ajunge la un consum energetic de 7—7,5 mii kcal/t [45b, 47].

După anul 1970, multe instalaţii de acid sulfuric, ce produceau abur de presiune joasă, au devenit producătoare de abur la presiuni mai ridicate, furnizoare de energie pentru instalaţii complexe, prin adoptarea unor măsuri al căror ansamblu este constituit din tehnologii neconvenţionale [48]. Astfel, concentraţia dioxidului de sulf în gaze s-a ridicat, de la 10, pînă la peste 12%, s-a introdus un catalizator tip Monsanto, ce permite conversia gazelor cu dublă absorbţie, noi tipuri de recuperatoare de căldură şi s-au introdus turnuri de uscare a gazelor cu acid sulfuric, de 98%, în loc de 93%.

De asemenea, se mai poate cita procedeul Topsoe WSA (Wet Gas Sulphuric Acid), prin care se recuperează peste 99%. sulf, ca acid sulfuric 95—98%, din diferite surse; conversia gazelor are loc catalitic şi începe de la temperatura de 222°C, continuînd pînă la 440°C, refolosind diferite surse de căldură (absorbţie de gaze oxidate, pînă la 180°C) şi producînd, totodată, energie termică [45c].

Noua tehnologie IDR, pentru fabricarea ureei, are la bază conversia ridicată, de 70—75%, a carbamatului de amoniu la uree, ce se obţine printr-un raport molar ridicat $NH_3/CO_2 = 4-5$ [49]. Materiile prime nereacţionate se recirculă prin două coloane succesive de extragere ce operează la presiunea de sinteză, recuperînd, succesiv, atît amoniacul, cît şi dioxidul de carbon, ce se recirculă în sinteză. Investiţiile s-au estimat a fi cu 10% mai mici faţă de alte tehnologii convenţionale, consumurile de materii prime, utilităţi şi energie fiind, se asemenea, mai reduse.

Noul proces adiabatic pentru nitrarea benzenului la nitrobenzen permite reducerea costurilor cu 30%, cu un consum de energie de 10% din aceea a nitrării izoterme, în care se recirculă acidul sulfuric; se afirmă că, prin acest procedeu, nu rezultă acizi reziduali, nitrarea realizîndu-se cu acid azotic de 99% [55].

Pentru subprodusele toxice organice nerecuperabile, procedeul Uniroyal preconizează oxidarea umedă cu oxigen, la temperaturi şi presiuni ridicate, în prezenţa apei [51]. Temperatura ridicată permite viteze mari de oxidare, iar presiunea, menţinerea produselor în fază lichidă. Avantajele constau din faptul că se pot utiliza direct reziduurile organice cu conţinut de apă, aşa cum rezultă din diferite fabricaţii, nefiind necesare diluţii excesive, ca pentru procesele biologice şi nici deshidratare, în vederea incinerării. Asemenea tehnologii pot prezenta perspective pentru tratarea subproduselor toxice, nevalorificabile, din industria de coloranţi şi pesticide organice.

Elemente de tehnologii neconvenţionale, în cadrul tehnologiilor convenţionale

Într-o primă etapă de modernizare, majoritatea tehnologiilor sînt supuse perfecţionării unor faze tehnologice. Astfel de perfecţionări au în vedere îmbunătăţirea utilizării materiilor prime, inclusiv a energiei, precum şi optimizarea calităţii produselor. În măsura în care aceste perfecţionări nu afectează întregul lanţ tehnologic, acestea pot fi considerate ca elemente de tehnologie neconvenţională, dacă sînt supuse condiţiilor expuse în prima parte a lucrării. Atît literatura de specialitate, cît şi activitatea de concepţie a cercetării, a proiectării şi a uzinelor prezintă nenumărate exemple.

Un astfel de exemplu îl reprezintă azotatul de amoniu. Atît pentru a reduce descompunerea acestuia, cît şi pentru a preveni aglomerarea la stocare şi a reduce pericolul de incendiu, convenţional, la granulare se adaugă sulfat de amoniu, iar granulele se stropesc cu ulei, după care se pudrează cu talc. Faţă de această tehnologie, s-a preconizat injectarea de azotat de magneziu, în topitura de azotat de amoniu, înainte de granulare; azotatul de magneziu s-a dovedit a fi un stabilizator excelent, acţionînd ca un desicant intern [52].

Reactorul cu amestecare radială şi axială, MFR (Mixed Flow Reactor), propus de Davy McKee şi Ammonia Casale, pentru sinteza metanolului, în cadrul procesului ICI de presiune joasă, prezintă un consum energetic mai mic faţă de reactoarele cunoscute, permiţînd obţinerea a 5 000 t/zi/reactor, ceea ce reprezintă o capacitate aproape dublă faţă de cele mai bune performanţe [53].

În practica biotehnologiilor, s-a impus bioreactorul neconvenţional, cu fază continuă, în pat fluidizat, în care are loc înmulţirea rapidă a drojdiei, cu producere de etanol şi fracţionarea parţială a acestuia [54, 55]. Consumul energetic este cu 30—40% mai mic decît în fermentatoarele convenţionale, tip amestecare perfectă, în care aerarea este dificilă, morfologia microbiană este neuniformă şi transferul termic este necorespunzător, în multe cazuri.

Pentru separarea de gaze, s-au introdus fibrele de cavitaţie (hollow fibers), pe bază de polisulfone. Astfel de separatoare s-au introdus în purja de gaze ale unor instalaţii de amoniac, ce recuperează hidrogen de mare puritate; la o instalaţie Kellogg, de 1 000 t/zi, se pot recupera 50 t/zi amoniac [56, 57]. Principiul de separare constă din traversarea de către hidrogen a pereţilor fibrelor tubulare, cu o viteză mai mare decît cea a azotului, metanului sau argonului, rămase în fluidul nefiltrat, ce parcurge interiorul fibrei. Deoarece cele două fluide

continue sînt practic perpendiculare, procedeul a fost denumit şi microfiltrare în curent încrucişat (crossflow). Astfel de fibre filtrante se realizează şi din polipropilenă, cu diametrul de 300 μm pînă la 200 μm şi cu o deschidere a porilor de 0,4—0,5 μm, procedeul de filtrare respectiv fiind denumit şi filtrare prin membrană [45 d]. Această filtrare neconvenţională faţă de centrifugare, sedimentare etc. este aplicabilă la recuperarea din ape a substanţelor cu valoare mare, la recuperarea diferitelor ape de proces cît şi la purificarea, în general, a gazelor şi a lichidelor.

În afară de ultrafiltrare, fibrele de cavitaţie au găsit aplicaţii şi în osmoza inversă şi în dializă; deoarece pereţii capilarelor pot funcţiona ca reactori catalitici, fibrele de cavitaţie prezintă perspective pentru anumite procese enzimatice şi catalitice [58].

Transferul termic direct într-o bulă de gaz, conţinînd lichid (Blapfen) şi un mediu continuu lichid — apă, stă la baza unui procedeu de condensare sau vaporizare de produse organice, nemiscibile şi cu greutate specifică diferită de cea a apei. Dacă mediul continuu are o temperatură mai mică decît punctul de rouă al produsului dispersat, atunci bulele respective, obţinute prin barbotare, condensează, separîndu-se de apă; dacă temperatura mediului continuu depăşeşte pe cea de vaporizare a produsului dispersat, atunci picătura respectivă se transformă în bulă de vapori sau gaz. Această metodă ingenioasă, de condensare—vaporizare, cu consum minim energetic şi exemplificată la condensarea *n*-butanului în apă, este redată în [59, 60].

În domeniul prelucrării cauciucului, se preconizează prelucrarea acestuia sub formă de pulbere, ce permite trecerea de la sisteme discontinue de omogenizare, la sisteme continue, consumatoare mai mici de energie, faţă de procesele convenţionale, bazate pe rupere şi plastifiere [61].

Intrat în redacţie: 5 IX. 1983

recenzii

* * * Catalysis, Science and Technology. Volume 2. **Cataliza, ştiinţă şi tehnologie.** Volumul al 2-lea. Editori: J. R. ANDERSON şi M. BOUDART, Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1981, 282 p.

În volumul al 2-lea al seriei „Cataliza, ştiinţă şi tehnologie", în cadrul a 5 capitole, sînt prezentate aspecte importante ale concepţiilor teoretice în cataliză, structura şi textura catalizatorilor, modelarea cinetică şi cataliza acido-bazică.

În capitolul 1, intitulat „Istoria conceptelor în cataliză", G. M. Schwab sintetizează întreaga istorie a evoluţiei concepţiilor teoretice în cataliză, de la Aristotel pînă în zilele noastre, parcurgînd etapele ipotezelor bazate pe fenomene difuzionale, concepţiile privind centrii activi, compuşii intermediari, defectele în ordonarea atomilor în reţea, pînă la punctul de vedere chimic, respectiv, luarea în considerare a proprietăţilor complecşilor şi ale clusterilor, concordanţei geometrice, factorului electronic şi al caracterului *d*, ca şi rezultatele aplicării în cataliză a teoriei benzilor, din domeniul semiconductorilor, care a făcut mai clară influenţa impurităţilor, în cantităţi foarte mici, asupra proprietăţilor catalitice ale corpurilor solide. Sînt prezentate, de asemenea, fenomenele de sinergism, efectul suportului şi principiul catalizatorilor micşti inverşi. Concluzia acestei retrospective este că, adesea, un concept vechi a fost prezentat într-un limbaj nou, modern. Conceptele teoretice nu au condus, pînă în prezent, la o teorie unitară a catalizei şi, pe parcursul anilor, aceste concepte au crescut mai mult în număr decît în valabilitate. Se speră că aplicarea metodelor moderne ale fizicii suprafeţelor va putea selecta aceste concepte, eliminîndu-le pe cele greşite.

În capitolul al 2-lea, „Cristalografia tipurilor de catalizatori", J. Haber face o trecere în revistă a majorităţii fazelor solide, care prezintă interes ca şi catalizatorii, cum sînt catalizatorii metalici, oxizii nestoichiometrici ai metalelor tranziţionale, oxizi ai elementelor grupelor principale, inclusiv zeoliţi. În final, sînt tratate aspecte legate de fazele superficiale şi de dinamica reconstrucţiei suprafeţei.

În capitolul al 3-lea, G. F. Fromment prezintă metodologia analizei cinetice, modelarea cinetică, în scopul reducerii cheltuielilor de cercetare — dezvoltare, deosebit de scumpe pentru procesele catalitice. Sînt descrise metodele diferenţiale ale analizei cinetice, pentru modele de ecuaţii singulare, şi metode integrale de analiză cinetică a reacţiilor complexe. Se descriu metodele de discriminare între modele rivale, proiectarea secvenţială a experimentelor, pentru discriminare între modele rivale şi estimarea precisă a parametrilor.

Metodele matematice utilizate nu depăşesc nivelul utilizat, în prezent, în ingineria chimică şi oferă tehnici de elaborare a modelelor cinetice, care, de obicei, sînt slab concepute, cînd nu se bazează pe deducţii matematice. Se pun, astfel, la dispoziţie mijloace eficace, pentru selectarea experimentelor semnificative, mai ales, cînd numărul de experienţe trebuie limitat.

În capitolul al 4-lea, „Textura catalizatorilor", A. J. Lecloux tratează aspectele legate de parametrii care descriu textura catalizatorilor: suprafaţa specifică, porozitatea specifică, forma porilor, distribuţia dimensiunilor porilor, dimensiunea medie a porilor, distribuţia dimensiunilor particulelor, forma şi dimensiunile aglomerărilor de particule. În continuare, sînt prezentate tipurile izotermelor de adsorbţie şi desorbţie, bazele teoretice ale metodelor de determinare a izotermelor de adsorbţie, utilizarea izotermelor standard, ca mijloace de determinare a texturii catalizatorilor, analiza termodinamică a adsorbţiei şi calculul distribuţiei dimensiunilor de pori.

În ultima parte a capitolului, sînt descrise metodele experimentale de trasare a izotermelor de adsorbţie şi calculul suprafeţelor specifice şi a distribuţiei de mezopori, utilizarea penetrării cu mercur pentru determinarea texturii solidelor, metode de determinare a distribuţiei dimensiunilor particulei a prafurilor de catalizatori şi, în final, prezentarea a două exemple practice, care ilustrează modul în care pot fi combinate porozimetria cu mercur, analiza izotermelor de adsorbţie şi măsurările de dimensiuni şi formă a particulelor, pentru a se obţine o imagine completă a texturii catalizatorilor.

În capitolul al 5-lea, K. Tanabe face o trecere în revistă a catalizatorilor solizi acizi şi bazici. În primele paragrafe, se descriu tehnicile experimentale utilizate pentru măsurarea proprietăţilor acide şi bazice ale solidelor, bazate pe metode chimice, instrumentale şi estimate din activitatea catalitică şi modul de exprimare a tăriei acide şi bazice, în funcţie de valorile *p*K ale indicatorilor utilizaţi. În continuare, sînt prezentate mecanismele de generare a acidităţii şi bazicităţii în oxizii metalici, în oxizii metalici micşti şi în sărurile metalice şi metodele chimice de control al proprietăţilor acide şi bazice.

Materialul selectat în acest volum este deosebit de util, mai ales cercetătorilor care lucrează în domeniul catalizatorilor şi al proceselor catalitice dar şi al tehnologiilor din industria chimică.

G. POP

DUMITRU RAŞEEV
GHEORGHE DRĂGHICI
MIHAI CIOPEC
OCTAV PÂNTEA

Cercetări privind fragilizarea în medii acide cu H_2S a unor oţeluri utilizate la construcţia utilajului petrolier

C.Z.: 620.193.56: 669.14

În articol se prezintă metodologia şi rezultatele cercetărilor experimentale privind comportarea în medii acide cu hidrogen sulfurat a unor oţeluri utilizate frecvent la construcţia utilajului petrolier. Drept criteriu de apreciere se foloseşte indicele de fragilizare, iar ca mediu corosiv s-a utilizat soluţie standard NACE. Pe baza studiului variaţiei indicelui de fragilizare şi a rezistenţei reale la rupere cu timpul de desorbţie a hidrogenului, se stabileşte gradul de reversibilitate al fragilizării datorită hidrogenului, produsă în oţelurile expuse mediilor cu H_2S.

The methodology and the results of experimental investigations of the behaviour of some steels frequently used in the manufacture of petroleum equipment, in acid mediums with H_2S. are presented As norms for the appreciation of this behaviour, the brittleness index is used and as corrosive medium, the standard NACE solution. By studying the variation of the brittleness index and the real cracking strength versus the time for desorption of hydrogen (dehydrogenation time), the reversibility degree of brittleness generated by the hydrogen in the steels tested was established in media with H_2S.

В статье изложены методология и экпериментальные результаты изучения поведения в кислых средах сероводорода некоторых сталей, часто используемых в конструкции нефтяного оборудования. В качестве критерия оценки используется показатель хрупкости, а коррозионной средой служил стандартный раствор NACE. На основе изучения зависимости показателя хрупкости и действительного сопротивления на разрыв от времени десорбции водорода устанавливается степень обратимости хрупкости, возникающей в стали под действием водорода в средах, содержащих H_2S.

Actuala criză energetică impune valorificarea tuturor rezervelor posibile de ţiţei, ceea ce implică exploatarea zăcămintelor aflate la adîncimi mari şi în locaţii dificile din punctul de vedere al condiţiilor de mediu.

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse de autori pentru aprecierea comportării în medii acide cu hidrogen sulfurat a unor oţeluri turnate şi laminate, folosite curent în construcţia utilajului petrolier.

Mediile umede cu caracter acid, în care se găseşte dizolvat hidrogen sulfurat, reprezintă cazul cel mai defavorabil, deoarece deteriorarea pieselor din oţel se produce atît prin coroziune obişnuită, cît şi prin fisurare corosivă sub tensiune. Fisurarea sub tensiune are în acest caz un caracter aparte, fiind provocată prin acţiunea fragilizantă a hidrogenului atomic rezultat în urma interacţiunii între oţel şi mediu, conform ciclului de reacţii:

— în fază lichidă:

$$H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S^{2-}$$

— în fază solidă:

pe zonele anodice

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows FeS$$

$$FeS + 2\,H_3O^+ \rightleftarrows H_2S + Fe^{2+} + 2\,H_2O$$

pe zonele catodice:

$$2\,H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows 2\,H + H_2O$$

$$2\,H \longrightarrow H_2$$

Se produc astfel atît pierderea de masă a piesei de oţel, cît şi adsorbţia atomilor de hidrogen la suprafaţa metalului şi difuziunea spre interiorul piesei, chiar la temperaturi scăzute. Legile difuziunii se pot aplica numai la nivel macroscopic,

Prof. dr. doc. ing. DUMITRU RAŞEEV şi ing. GHEORGHE DRĂGHICI, Institutul de Petrol şi Gaze-Ploieşti, Facultatea de Utilaj Tehnologic.
Dr. chim. MIHAI CIOPEC şi chim. OCTAV PÂNTEA, Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti. Facultatea de Tehnologia Prelucrării şi Chimizării Ţiţeiului şi Gazelor.

structura oţelului fiind complicată la nivel microscopic, iar distribuţia tensiunilor neregulată [1].

Ajuns în micro- şi macrodefectele materialului, hidrogenul se recombină în molecule, care nu mai pot difuza şi se acumulează, producînd ruperea prin mecanisme specifice [2, 4, 5]. În consecinţă, se produc şi modificări ale proprietăţilor oţelului manifestate prin reducerea rezistenţei coezive, reducerea plasticităţii, fenomen cunoscut sub numele de fragilizare prin hidrogen. Prin încercarea la tracţiune a unei epruvete încărcate cu hidrogen, se constată dispariţia pragului care marchează limita de curgere şi reducerea pronunţată a gîtuirii la rupere, curba de tracţiune fiind asemănătoare cu cea a materialelor fragile. Dispariţia limitei de curgere se explică prin acţiunea de „eliberare" exercitată de hidrogen asupra dislocaţiilor blocate de „norii Cotrell", astfel că în momentul atingerii tensiunii critice nu există o acumulare de dislocaţii care să se propage în avalanşă. Gradul de fragilizare al unui material expus mediilor acide cu H_2S permite aprecierea comportării în exploatare a pieselor ce lucrează în aceste condiţii.

Drept criteriu se poate utiliza indicele de fragilizare definit prin relaţia [3]:

$$I_f = \frac{Z_{nc} - Z_c}{Z_{nc}} 100 \ [\%]$$

în care:

I_f este indicele de fragilizare;

Z_{nc} — gîtuirea la rupere determinată pe epruvete neexpuse mediilor acide cu H_2S;

Z_c — gîtuirea la rupere determinată pe epruvete expuse mediilor acide cu H_2S.

După acest criteriu, comportarea unui material se apreciază astfel: $I_f \leqslant 30$, comportare bună; $30 < I_f \leqslant 80$, comportare medie; $I_f > 80$, comportare slabă. Deşi nu se pot folosi în proiectare, aprecierile pe baza indicelui de fragilizare sînt importante deoarece permit alegerea materialelor destinate să lucreze în medii acide cu hidrogen sulfurat, printr-o încercare relativ simplă.

Principalii factori care influenţează fragilizarea prin hidrogen a oţelurilor expuse mediilor acide cu H_2S sînt: concentraţia de H_2S din mediu, *p*H-ul mediului, temperatura, compoziţia chimică a oţelului, structura, starea defectologică starea suprafeţei, nivelul tensiunilor.

În cazul oţelurilor de medie rezistenţă slab aliate, se apreciază că cea mai bună comportare o au oţelurile cu o structură sorbitică de revenire, cu duritatea mai mică de 22 HRC [2, 7].

În cadrul acestei lucrări se prezintă rezultatele obţinute în urma cercetării comportării în medii acide cu H_2S a unor oţeluri turnate şi laminate din categoria celor amintite, folosite curent în construcţia utilajului petrolier. În afară de cercetările privind indicele de fragilizare, s-au făcut cercetări şi asupra reversibilităţii fragilizării datorită hidrogenului, în absenţa tensiunilor din sarcini exterioare. Astfel, s-a constatat că o epruvetă din oţel, fragilizată prin expunere în medii cu hidrogen sulfurat, îşi recapătă proprietăţile iniţiale, după ce a fost scoasă din mediul agresiv şi printr-o metodă oarecare s-a extras hidrogenul din ea. Deoarece hidrogenul atomic poate difuza la temperatura camerei, înseamnă că în această stare poate să părăsească metalul. Întrucît fragilizarea reversibilă se datoreşte numai hidrogenului atomic, înseamnă că se poate elimina prin dehidrogenare la temperatură ambiantă.

Gradul în care materialul îşi recapătă proprietăţile iniţiale poate fi determinat prin studierea variaţiei indicelui de fragilizare şi a rezistenţei reale la rupere în funcţie de timpul de dehidrogenare. Prin „timp de dehidrogenare", în cadrul acestei lucrări, s-a definit timpul de la scoaterea epruvetei din soluţia acidă cu H_2S, pînă la ruperea sa prin încercare la tracţiune. Cu cît indicele de fragilizare este mai mare, cu atît rezistenţa reală la rupere este mai mică, la limită ($I_f = 100$), fiind egală cu rezistenţa convenţională la rupere (R_m conform STAS 200-75). Pe măsură ce materialul îşi recapătă proprietăţile, indicele de fragilizare scade, iar rezistenţa reală la rupere creşte, tinzînd către valoarea sa maximă, ce se obţine atunci cînd materialul este nefragilizat ($I_f = 0$).

Materialele supuse cercetării

Cercetările experimentale s-au aplicat unor oţeluri utilizate mai frecvent în construcţia utilajului petrolier. Mărcile de oţel studiate şi compoziţia chimică a probelor sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Oţel	Compoziţie chimică, %							
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
33MoCr11	0,33	0,72	0,36	0,025	0,019	1,10	—	0,20
41MoCr11	0,38	0,58	0,40	0,020	0,023	0,95	0,14	0,19
40Cr 10	0,39	0,67	0,37	0,020	0,018	1,00	0,13	—
OLC45	0,45	0,76	0,26	0,024	0,024	—	—	—
T35MoCrNi08	0,35	0,54	0,46	0,016	0,030	0,77	0,79	0,22
T22MoCrNi12	0,20	0,50	0,28	0,012	0,014	0,43	1,10	0,21

Tabelul 2

Oţel	Caracteristici mecanice				
	R_m, N/mm²	R_c N/mm²	A4, %	Z, %	Duritate, HRC
33MoCr11	630	550	22	48	21
41MoCr11	800	630	18	45	22
40Cr10	750	650	18,5	43	20
OLC 45	572	375	25	52	17
T35MoCrNi08	750	630	18	35	22
T22MoCrNi12	680	524	18	25	17

Probele din oţeluri laminate au fost prelevate din bare cu diametrul de 20 mm, iar cele turnate, din probe cu dimensiunile de 180×180×60 mm. Înainte de executarea epruvetelor, probele s-au supus unui tratament de îmbunătăţire, astfel încît duritatea să fie mai mică de 22 HRC. Caracteristicile mecanice obţinute şi duritatea sînt prezentate în tabelul 2.

Metodologia încercărilor experimentale şi rezultatele obţinute

Din probele tratate aşa cum s-a arătat anterior, au fost executate epruvete avînd forma şi dimensiunile din figura 1.

Mediul acid în care s-au făcut încercările a avut compoziţia: 5% NaCl, 0,5% CH_3COOH, restul apă distilată. Instalaţia utilizată este prezentată în figura 2. Mediul şi condiţiile încercărilor corespund prescripţiilor NACE [8], pentru încercări în medii acide cu H_2S.

Pentru stabilirea duratei necesare fragilizării s-a ridicat mai întîi curba încărcării cu hidrogen în mediul agresiv. În acest scop, epruvete din materialele de cercetat s-au degresat cu tetraclorură de carbon şi s-au introdus în vasul de încercări, unde au fost menţinute durate variabile de timp. După fiecare perioadă de încărcare, s-a extras hidrogenul difuzibil conform metodologiei din STAS 10047/1-81. Cu ajutorul rezultatelor obţinute s-a trasat curba de încărcare prezentată în figura 3, pe această bază considerîndu-se că o durată de 72 de ore este suficientă pentru saturarea cu hidrogen a epruvetelor.

În faza iniţială a cercetărilor s-a determinat gîtuirea la rupere în stare nefragilizată (Z_{nc}), prin ruperea a cîte trei epruvete din fiecare lot, pe o maşină universală de încercări.

Celelalte epruvete au fost degresate, introduse în vasul de încercări şi menţinute 72 de ore, timp în care s-a barbotat continuu hidrogen sulfurat.

După expirarea perioadei de încărcare cu hidrogen, epruvetele au fost scoase şi s-a procedat la determinarea gîtuirii Z_c, prin aceeaşi încercare la tracţiune. Determinarea s-a făcut atît imediat după scoaterea din mediul acid cu H_2S, cît şi după diferite interva e de timp, perioade în care epruvetele erau ţinute în aer la temperatura de 20°C.

Măsurîndu-se forţa maximă la rupere şi aria finală a epruvetelor, s-a determinat şi rezistenţa reală la rupere, după aceste perioade de dehidrogenare. Rezultatele determinărilor experimentale sînt prezentate în tabelul 3, valorile arătate fiind media a trei determinări. Cu aceste valori s-au construit curbele de variaţie a indicelui de fragilizare (fig. 4) şi a rezistenţei reale la rupere (fig. 5) în funcţie de timpul de dehidrogenare.

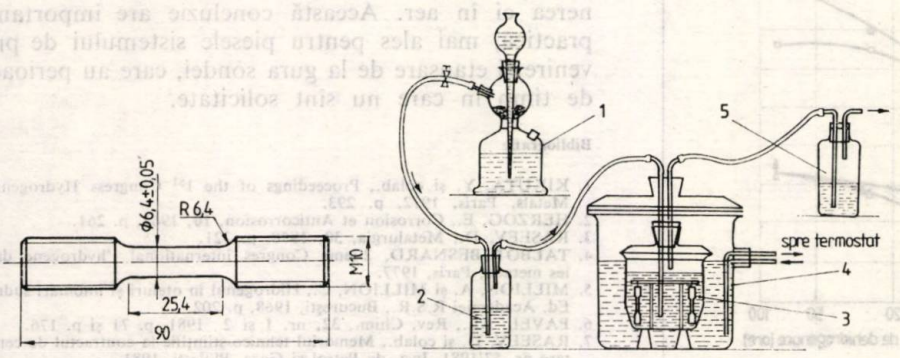


Fig. 1. Epruveta utilizată pentru determinarea indicelui de fragilizare.

Fig. 2. Instalaţia pentru executarea încercărilor: *1* — aparat Kipp pentru producerea H_2S; *2* — vas spălător pentru H_2S; *3* — vas cu mediu acid în care se introduc epruvetele; *4* — vas termostatat; *5* — vas pentru neutralizare H_2S.

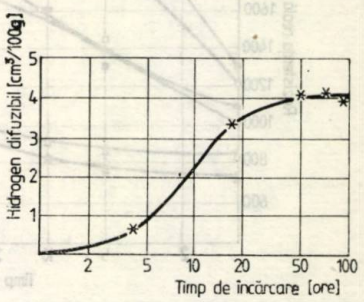


Fig. 3. Curba de încărcare cu hidrogen a unei epruvete expuse mediului acid cu H_2S.

Tabelul 3

Oţel	Rezultatele încercărilor									
	indice de fragilizare I_f %					rezistenţa reală, N/mm²				
	fragilizat	după dehidrogenare de:				fragilizat	după dehidrogenare de:			
		5 h	10 h	24 h	96 h		5 h	10 h	24 h	96 h
33MoCr11	31	14	2,8	2,5	0	1 216	1 810	2 220	2 250	2 350
41MoCr11	33	18	1,3	1,0	0,7	1 354	1 940	2 420	2 450	2 515
40Cr10	43	22,8	11	10	2,6	1 100	1 300	1 597	1 785	2 105
OLC 45	41	16	10,8	2	0	1 017	1 450	1 597	1 700	1 760
T35MoCrNi08	70,2	59,5	48,0	32,1	9,6	832	865	905	966	1 069
T22MoCrNi12	76,5	67,8	52,0	29,5	5,7	758	792	862	986	1 162

Analiza rezultatelor experimentale

Analizînd rezultatele prezentate în tabelul 3 şi curbele din figurile 4 şi 5, se constată următoarele:

— oţelurile 33MoCr11 şi 41MoCr11 au o comportare bună în medii acide cu H_2S, avînd indici de fragilizare în jurul valorii de 30;

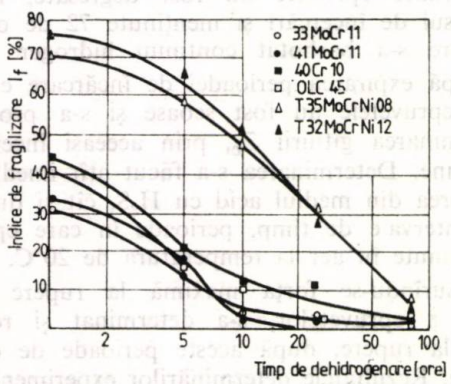


Fig. 4. Variaţia indicelui de fragilizare în funcţie de timpul de dehidrogenare.

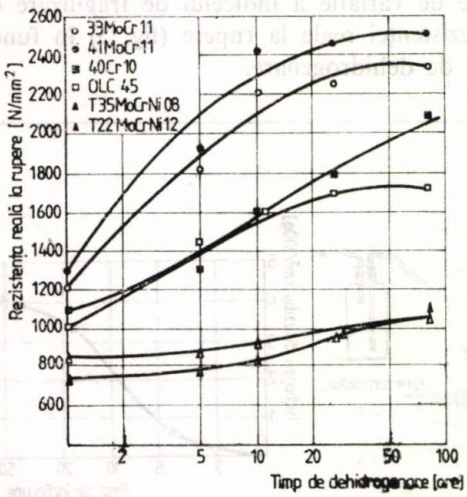


Fig. 5. Variaţia rezistenţei reale la rupere în funcţie de timpul de dehidrogenare.

— oţelurile 40Cr10 şi OLC45 au dovedit o comportare medie, indicele de fragilizare fiind în jur de 40;

— oţelurile turnate T35MoCrNi08 şi T22MoCrNi12 au o comportare satisfăcătoare, cu indici de fragilizare destul de mari, 70,2 şi, respectiv, 76,5. Această comportare se datoreşte structurii şi stări defectologice a oţelului turnat. Deşi oţelul T22MoCrNi12 are un conţinut de carbon mai mic, se constată că se fragilizează mai puternic, dar şi recapătă proprietăţile într-o măsură mai mare decît oţelul T35MoCrNi08.

Concluzii

Rezultatele obţinute permit aprecieri de ordin calitativ, dar pe baza lor se pot selecţiona materialele destinate să lucreze în medi acide cu H_2S. Aceste rezultate folosesc ca bază de plecare pentru continuarea cercetărilor prin determinarea rezistenţei la oboseală statică [2] şi a factorului critic de intensitate a eforturilor unitare în medii corosive, K_{ISSC}.

Variaţia indicelui de fragilizare şi a rezistenţei reale la rupere arată că toate oţelurile cercetate îşi recapătă proprietăţile iniţiale după un timp de dehidrogenare în atmosferă de 96 ore.

Se demonstrează astfel că, în absenţa tensiunilor din sarcini exterioare, fragilitatea oţelurilor expuse mediilor cu H_2S este reversibilă, putînd fi eliminată prin scoaterea piesei din mediul corosiv şi menţinerea ei în aer. Această concluzie are importanţă practică, mai ales pentru piesele sistemului de prevenire şi etanşare de la gura sondei, care au perioade de timp în care nu sînt solicitate.

Bibliografie

1. KIKUTA, Y. şi colab., Proceedings of the 1st Congress Hydrogen in Metals, Paris, 1972, p. 293.
2. HERZOG, E., Corrosion et Anticorrosion, **10**, 1961, p. 261.
3. RAŞEEV, D., Metalurgia, **30**, 1978, p. 321.
4. TALBOT BESNARD, 2-ieme Congres international l'hydrogene dans les metaux, Paris, 1977.
5. MILLION, A. şi MILLION, C., Hidrogenul în oţeluri şi îmbinări sudate, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1968, p. 202.
6. PAVEL, AL., Rev. Chim., **32**, nr. 1 şi 2 1981, p. 71 şi p. 176.
7. RAŞEEV, D. şi colab., Memoriul tehnico-ştiinţific la contractul de cercetare nr. 57/1981, Inst. de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1981.
8. * * Testing method NACE TM-01-77.

Intrat în redacţie: 10. V. 1983

scurte comunicări

VASILE DORNEANU, IULIANA POPOVICI, MARIA DORNEANU

Determinarea spectrofotometrică a Napotonului cu sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină

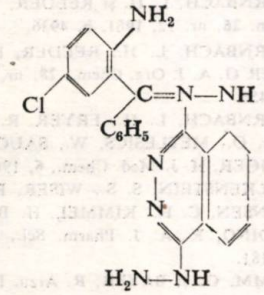
Substanţele din clasa 1,4-benzodiazepinelor (Napoton, Diazepam, Nitrazepam) hidrolizează în mediu acid, proces urmat de deschiderea ciclului benzodiazepinic şi scindarea moleculei în aminobenzofenonă şi glicocol, reacţia fiind cantitativă [1–11].

Numeroşi autori au determinat Napotonul (clordiazepoxidul) prin diazotarea 2-amino-5-clorbenzofenonei şi cuplarea cu diferiţi reactivi [12–15].

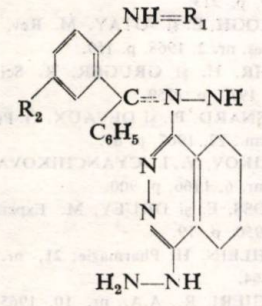
În cercetările întreprinse s-a studiat hidroliza Napotonului în mediu de acid acetic, la 100°C, şi condensarea produsului de hidroliză (2-amino-5-clorbenzofenona) cu sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină, în urma căreia se formează hidrazona corespunzătoare, care se poate determina spectrofotometric (cînd se lucrează cu concentraţii mici de Napoton) sau gravimetric (pentru concentraţii mari).

A fost ales sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină ca reactiv de condensare, deoarece este frecvent utilizat pentru identificarea aldehidelor şi cetonelor aromatice, cu care formează hidrazone colorate (16–20).

Culoarea hidrazonelor este nuanţată pentru cei trei derivaţi de 1,4-benzodiazepină: în cazul Napotonului (Hidrazona I) este galben-portocalie, pentru Diazepam (Hidrazona II) este galbenă, iar pentru Nitrazepam (Hidrazona III), galben-roşcată. Compuşii au următoarele structuri:



I



II (R_1=CH_3 R_2=Cl)

III (R_1=H R_2=NO_2)

Dr. chim. VASILE DORNEANU, dr. farm. IULIANA POPOVICI şi dr. chim. MARIA DORNEANU, Institutul de Medicină şi Farmacie — Iaşi. Facultatea de Farmacie.

Partea experimentală

Stabilirea structurii hidrazonei I

În vederea folosirii reacţiei de condensare dintre 2-amino-5-clorbenzofenonă şi sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină, în determinări cantitative, s-a preparat hidrazona I, după următoarea tehnică: 0,31 g Napoton se aduce cu 5 ml acid clorhidric 10% într-un balon prevăzut cu refrigerent, cu reflux. Se adaugă 20 ml soluţie apoasă de sulfat de 1,4-dihidrazinoftalazină 1,5%. Amestecul se menţine în baia de apă, la fierbere, timp de 40 min. După răcirea soluţiei, compusul format se filtrează prin pîlnie Büchner, se spală cu apă distilată, se usucă şi se recristalizează din metanol.

Hidrazona I se prezintă sub formă de cristale galben-portocalii, cu *p.t.* = 207°C, insolubilă în apă, solubilă în metanol, din care s-a efectuat recristalizarea. Produsul s-a analizat chimic prin determinarea cantitativă a C, H, N, valorile obţinute fiind prezentate în tabelul 1.

Raportul de combinare dintre 2-amino-5-clorbenzofenonă şi sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină s-a stabilit spectrofotometric, prin metoda soluţiilor izomolare a lui Job [21]: s-au preparat soluţii de Napoton şi sulfat de 1,4-dihidrazinoftalazină cu concentraţiile de 10^{-3}; 5.10^{-4} şi 10^{-4} M. Citirile s-au efectuat la spectrofotometru, folosind cuve de 1 cm, la lungimea de undă de 360 nm. S-a constatat că raportul de combinare este 1:1.

Din analiza termogramei (înregistrată la un derivatograf M–O–M Budapesta) se observă că produsul obţinut prezintă o masă invariabilă pînă la temperatura de 110°C, după care începe descompunerea substanţei, cu efect exoterm între 130 şi 260°C şi endoterm, între 260–540°C; peste 540°C are loc arderea substanţei organice.

Spectrele în IR au fost executate la Spectrofotometru Specord 72, pentru hidrazona I, comparativ cu spectrele Napotonului şi, respectiv, sulfatului de 1,4-dihidrazinoftalazină. În spectrul în IR al hidrazonei I se constată următoarele: la 1620 cm^{-1} apar benzile caracteristice Napotonului, grupările $-N=C<$, precum şi unele modificări de absorbanţă. Astfel, absorbanţa caracteristică grupării $-NH_2$ din reactiv nu apare, în schimb este evidentă la 1598 cm^{-1} gruparea > NH.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ DE C, H, N A HIDRAZONEI I

Nr. Comp.	Formula brută / gr. moleculară	P.t., °C	Determinarea cantitativă		
			C, % / c/g	H, % / c/g	N, % / c/g
I	$C_{21}H_{18}ClN_7$ / 403,84	207	62,50 / 62,10	4,49 / 4,92	24,27 / 24,53

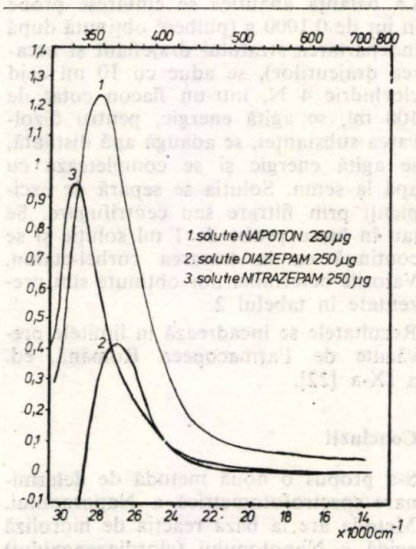


Fig. 1. Curbele de absorbţie în vizibil a hidrazonelor I, II şi III, în funcţie de lungimea de undă.

Determinarea spectrofotometrică a Napotonului

Reactivi

1. Soluţii-etalon de Napoton 0,1 g% Diazepam 0,1 g% şi Nitrazepam 0,1 g%. Se cîntăreşte la balanţa analitică 0,1000 g Napoton, respectiv Diazepam şi Nitrazepam, şi se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml cu 10 ml acid clorhidric 4 N, pentru Napoton, şi Diazepam, respectiv cu 10 ml acid acetic anhidru, pentru Nitrazepam. Soluţia se diluează şi se completează cu apă la semn.

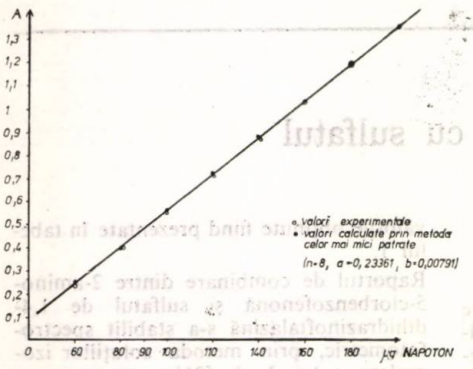


Fig. 2. Curba de etalonare a Napotonului cu sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină.

Tabelul 2

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ DIN DRAJEURI A NAPOTONULUI CU SULFATUL DE 1,4-DIHIDRAZINOFTALAZINĂ

Nr. deter.	Cantitate luată în lucru: pulbere de drajeu, g	Cantitate luată în lucru: Napoton, g	Napoton găsit, g/drajeu	Eroare față de medie
1	0,1293	0,0100	0,00996	— 0,00001
2	0,1195	0,0092	0,00997	—
3	0,0936	0,0071	0,01000	+ 0,00003
4	0,1420	0,0110	0,00999	+ 0,00002
5	0,1000	0,0081	0,00998	+ 0,00001
6	0,1183	0,0091	0,00998	+ 0,00001
7	0,1240	0,0095	0,00997	—
8	0,0995	0,0076	0,00997	—
9	0,1143	0,0088	0,00999	+ 0,00002
10	0,1075	0,0083	0,00996	— 0,00001
	$n = 10$	$M = 0,009977$	$S = 1,5 \cdot 10^{-5}$	$S_m = 0,39 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha = 0,95$	$t_\alpha = 2,26$	$A = 0,009977 \pm 0,88 \cdot 10^{-5}$	

2. Soluție de sulfat de 1,4-dihidrazinoftalazină 0,5%: 0,5 g substanță se dizolvă în 80 ml apă, la cald; soluția se aduce într-un balon cotat de 100 ml și se completează cu apă la semn.
3. Acid clorhidric 4 N.
4. Acid acetic anhidru p.a.

În vederea trasării curbei de etalonare s-au studiat factorii care influențează absorbanța maximă:

— în figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbție în vizibil ale hidrazonei I, alături de hidrazonele II și III (preparate în condiții asemănătoare). Se constată că maxima de absorbție a hidrazonei I are loc la 360 nm și este mult mai mare decît a hidrazonelor II și III, la aceeași lungime de undă, ceea ce face posibilă determinarea spectrofotometrică a Napotonului. Hidrazonele II și III prezintă absorbanțe nesemnificative, cu toate că are loc reacția de formare a acestora, puse în evidență, sub formă de precipitate caracteristice, pentru concentrații mai mari de substanțe;

— efectuînd reacția de hidroliză și cuplare în mediu acid (acid sulfuric, clorhidric, acetic), s-a constatat că hidrazona I prezintă absorbanța maximă în cazul utilizării acidului acetic;

— reacția de hidroliză și formare a hidrazonei I este totală după 40 min, pentru domeniul de concentrație ales (60—200 μg/probă);

— cantitatea optimă de reactiv-soluție de sulfat de 1,4-dihidrazinoftalazină 0,5%, la care absorbanța hidrazonei I este maximă este de 2,5 ml; cantități mai mari de reactiv nu modifică absorbanța;

— hidrazona I este foarte stabilă.

Trasarea curbei de etalonare

În eprubete gradate se aduc probe de soluție-etalon de Napoton, cu concentrațiile cuprinse între 60 și 200 μg; se adaugă 1 ml acid acetic anhidru și 2,5 ml soluție de reactiv; se completează cu apă la 5 ml. Probele se mențin în baia de apă, în fierbere, 40 min, după care se răcesc, se completează cu apă din nou la volumul de 5 ml și se determină absorbanța la spectrofotometru, la lungimea de undă de 360 nm, cuve de 1 cm, față de martor, preparat în aceleași condiții. Curba — etalon este redată în figura 2.

Se constată că legea Lambert-Beer este respectată pentru domeniul de concentrație ales.

Metoda propusă este sensibilă, 5 μg/ml, precisă și simplă, ceea ce a permis aplicarea ei la determinarea cantitativă a Napotonului din drajeuri.

Determinarea cantitativă a Napotonului din drajeuri

La balanța analitică se cîntăresc probe în jur de 0,1000 g (pulbere obținută după îndepărtarea stratului drajefiant și uscarea drajeurilor), se aduc cu 10 ml acid clorhidric 4 N, într-un flacon cotat de 100 ml, se agită energic, pentru dizolvarea substanței, se adaugă apă distilată, se agită energic și se completează cu apă la semn. Soluția se separă de excipienți prin filtrare sau centrifugare. Se iau în lucru probe de 1 ml soluție și se continuă ca la trasarea curbei-etalon. Valorile determinărilor obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Rezultatele se încadrează în limitele prevăzute de Farmacopeea Română, ed. a IX-a [22].

Concluzii

S-a propus o nouă metodă de determinare spectrofotometrică a Napotonului. Metoda are la bază reacția de hidroliză acidă a Napotonului (clordiazepoxidul) și condensarea produsului de hidroliză (2-amino-5-clorbenzofenona) cu sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină.

S-au stabilit condițiile de hidroliză și de reacție pentru formarea hidrazonei. S-a stabilit structura și s-a caracterizat hidrazona (punct de topire, raport de combinare, determinare cantitativă de C, H, N, comportare termică și spectrală în IR). De asemenea, s-au stabilit factorii care influențează absorbanța maximă a hidrazonei formate (lungimea de undă, cantitatea de reactiv, mediul și timpul de reacție), în vederea trasării curbei de etalonare.

Metoda este sensibilă 5 μg/ml, precisă și simplă și a fost aplicată, cu bune rezultate, la determinarea cantitativă a Napotonului din drajeuri.

Bibliografie

1. BELL, S. C., SULKOWSKI, T. S., GOCHMAN, C. și CHILDRESS, S. J., J. Org. Chem. **27**, nr. 2, 1962, p. 562.
2. BELL, S. C., GOCHMAN, C. și CHILDRESS, S. J., J. Org. Chem., **28**, nr. 11, 1963, p. 3010.
3. LAFARGUE, P., PONT, P., și MEUNIER, J. Ann. Pharm. Franc., **28**, nr. 9, 1970, p. 477.
4. LAFARGUE, P., MORINIER, J. L., PONT, P. și MEUNIER J.-CR., C, 270, nr. 9, p. 1186.
5. MAYER, W., ERBE, S. și VOIGT, R. Pharzie, **27**, nr.ma 1, 1972, p. 32.
6. OELSCHLAEGER, H., VOLKE, J. și KUREK, E. Arch. Pharm. **297**, nr. 7, 1964, p. 431.
7. OELSCHLAEGER, H. și OEHR, H. Pharm. Acta Helv. **45**, nr. 6, 1970, p. 708.
8. STERNBACH, L. H. și REEDER, E. J-Org. Chem. **26**, nr. 12, 1961, p. 4936.
9. STERNBACH, L. H., REEDER, E. și ARCHER G. A. J. Org. Chem., **28**, nr. 9, 1963, p. 2456.
10. STERNBACH, L. H., FRYER, R. I., KELLER, O., METLESICS, W., SAUCH, CS. și STEIGER, H. J. Med. Chem., **6**, 1963, p. 261.
11. WALKENSTEIN, S. S., WISER, R., GUDMUNSEN, C. H., KIMMEL, H. B. și CORRADINO, R. A. J. Pharm. Sci., **53**, 1964, p. 1181.
12. KAMM, G. și BAYER, R. Arzn. Forsc., **19**, 1969, p. 213.
13. BALOGH, E. și AJTAY, M. Rev. Med. Tg. Mureș, nr. 2, 1968, p. 159.
14. RAHR, H. și GRUGER, R. Sci. Pharm., 401, 1970, p. 1359.
15. MESNARD, P., și DEVAUX, G. Prod. Probl. Pharm., 22, 1967, p. 89.
16. BELIKOV, V., LUCYANCHIKOVA, A. A.A,. **12**, nr. 6, 1966, p. 900.
17. GROSS, E. și DRUEY, M. Experiența, nr. 6, 1950, p. 19.
18. HOHLEIN, H. Pharmazie, **21**, nr. 8, 1966, p. 464.
19. RUGIERI, R., A.A., nr. 10, 1965, p. 3294.
20. RUGIERI, R. Anal. Chem. Acta, nr. 16, 1957, p. 242.
21. JOB, P. M. Anal. Chem., 3, 1928, p. 113.
22. * * * Farmacopeea Română ed. a IX-a, 1976

Intrat în redacție: 27.XI.1982

scurte comunicări

CONSTANTIN CHIRIAC

Sinteze de benzimidazoli folosind fenildiclorofosfitul ca reactant

Pentru sinteza benzimidazolilor 2-substituiți se cunosc relativ puține metode, dintre care amintim: condensarea *o*-fenilendiaminei cu acizi carboxilici în acid polifosforic [1], în polifosfat ester [2], sau prin condensarea hidrazidelor acizilor carboxilici cu *o*-fenilendiamină, la temperatură înaltă [3].

Într-o comunicare anterioară [4], s-a prezentat sinteza unor amide cu structură aromatică, prin condensarea aminelor aromatice cu acizi carboxilici aromatici, în prezență de fenildiclorofosfit (FDCF)-piridină ca reactant. În această lucrare se prezintă o altă aplicație a acestei reacții, la *o*-fenilendiamină, care, prin condensare cu acizii carboxilici, urmată de ciclizare, conduce la benzimidazoli, ca orice *o*-diamină aromatică.

Partea experimentală

2-p-tolil-benzimidazol

Într-un balon de 50 ml cu trei gîturi, la 10 ml piridină anhidră se adaugă 2,99 g (0,02 moli + 10% exces) acid *p*-toluic și se agită pînă se obține o soluție clară. Se adaugă sub agitare și răcire cu apă + + gheață, 1,5 ml (0,01 moli + 10% exces) fenildiclorofosfit. După îndepărtarea răcirii, se continuă agitarea timp de 1 oră la temperatura camerei și, apoi, se adaugă 2,18 g (0,02 moli) *o*-fenilendiamină. După adăugarea tuturor componenților reacției, se încălzește la 110—120°C, timp de 2 ore. Se distilă o parte din solvent (aproximativ 5—5,5 ml), pînă cînd temperatura ajunge la 175—180°C și, la această temperatură, se continuă agitarea, timp de 5 ore. La sfîrșitul reacției, se îndepărtează baia de încălzire și la soluția încă caldă (în jur de 100°C) se adaugă solventul distilat, pentru a preîntîmpina cristalizarea produsului final prin răcire, soluția fiind prea concentrată. Apoi, soluția obținută se toarnă încet într-un amestec de apă + + gheață (50—70 ml), cînd precipită 2-*p*-tolibenzimidazolul. Se filtrează, se spală de trei ori cu soluție de NaOH 5% și de trei ori cu cîte 30—40 ml apă distilată. După esorarea produsului pe filtru, se usucă la vid și temperatură de 100—120°C. Prin recristalizare din alcool etilic, rezultă 3,57 g produs, cu p.t. 267—269°C, și randament 86%, calculat față de *o*-fenilendiamina luată în lucru. Analiză:

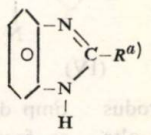
— calculat pentru $C_{14}H_{12}N_2$; C. 80,76; H. 5,76; N. 13,46%

— găsit: C. 80,51; H. 5,83; N. 13,11%.

În condiții similare, au fost preparați și ceilalți imidazoli, prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

BENZIMIDAZOLI PREPARAȚI FOLOSIND FENILDICLOROFOSFITUL/PIRIDINĂ CU REACTANT



R	Randament[b)]	P.t.[c)], °C	P.t. din literatură, °C
Fenil	81	293—295	294—295 [1]
p-Metilfenil	86	267—269	267—269[d)]
p-Metoxifenil	75	263—264	263—265 [5]
m-Metilfenil	69	216—218	217—219 [1]
o-Clorofenil	57	230—232	231—233 [1]
Benzil	62	187—188	186—188[d)]
3,4-Diclorofenil	53	235—237	236—237 [1]

a) Produșii au fost caracterizați prin compararea p.t. și spectrelor IR cu mostre autentice; *b*) randamentele au fost calculate față de *o*-fenilendiamina folosită; *c*) după recristalizare; *d*) din „Beilstein Handbuch der Organischen Chemie".

Interpretarea rezultatelor

În general, prin încălzirea unei soluții formată din: 2 moli *o*-fenilendiamină, 2 moli acid carboxilic și 1 mol FDCF în piridină, rezultă benzimidazolul respectiv. Folosirea a 2 moli FDCF, în loc de 1 mol, conduce la produși finali impurificați cu monoamidă, ceea ce implică necesitatea unei ciclizări termice. Folosirea unui exces de 10% acid carboxilic contribuie la mărirea randamentului. Reacția de condensare se conduce în trei stadii:

— În primul stadiu, rezultă un intermediar reactiv prin reacția dintre 2 moli acid carboxilic și 1 mol FDCF, în prezență de piridină, la temperatura camerei, avînd structură similară cu cel prezentat într-o lucrare anterioară [4].

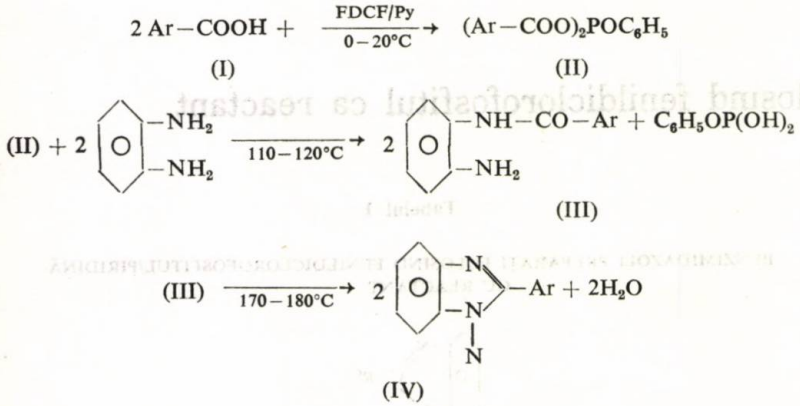
— În al doilea stadiu, intermediarul reactiv format reacționează cu *o*-fenilendiamina, la 110—120°C, rezultînd monoamida corespunzătoare (separată și caracterizată, în cazul monoamidei acidului benzoic, cu *o*-fenilendiamina).

— În al treilea stadiu, are loc ciclizarea termică la 170—180° a monoamidei la

Dr. ing. CONSTANTIN CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromolecular „Petru Poni" — Iași.

benzimidazol, folosind temperaturi mai joase; produsul final este impurificat cu monoamidă.

Pentru procedeul studiat, propunem următoarea schemă de reacție:



Formarea monoamidei (III) ca produs intermediar este semnalată și în alte lucrări de acest gen [1,6,7].

Procedeul general de sinteză a benzimidazolilor, folosind această reacție constă în adăugarea sub agitare a unui mol FDCF într-o soluție formată din 2 moli (I) în piridină. După agitare timp de o oră, la temperatura camerei, se formează intermediarul reactiv (II). Se adaugă 2 moli *o*-fenilendiamină și se încălzește treptat în cele două stadii care urmează. La sfîrșitul reacției, din soluția obținută, se precipită produsul final cu apă + gheață.

Benzimidazolii obținuți sînt prezentați în tabelul 1. Se observă că randamentele variază între 53 și 86%.

Bibliografie

1. LEAVIT, J. I. și HEIN, D. W., J. Amer. Chem, Soc., 79, 1957, p. 427.
2. KANAOKA, Y., SATO, E. și BAN, Y., Chem., Pharm. Bull., 19, 1964, p. 2365.
3. HIDEG, K., Tetrah. Lett. 1965, p. 2365.
4. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumaine Chim., 26, 1981, p. 1001.
5. PORAI-KOSIT, B. A., Z. Obscei Himii, 25. 1981, p. 2138.
6. PHILLIPS, M. A., J. Chem. Soc., 1930, p. 1409.
7. ROEDER, C. H. și DAY, A. R., J. Org. Chem. 6, 1941, p. 25.

Intrat în redacție: 31, I. 1983

★

MIHAI CRUCEANU, EVELINE POPOVICI, GHEORGHE IOAN RUSU ȘI MIHAELA RUSU

Studiul conductibilității electrice a sitelor moleculare de tip NaA

La progresul tehnologiei de separare și al tehnologiei de sinteză, sitele moleculare zeolitice au o contribuție importantă, ce se bazează pe structura lor „deschisă" și omogenă din punct de vedere chimic [1], selectivitate și eficacitate înaltă în procese de adsorbție, schimb ionic și cataliză.

Prezența sarcinilor electrice, a cationilor asociați, determină conductibilitatea electrică a zeoliților, care, pentru structurile *X* și *Y*, a fost studiată de Freeman și Stamires [2, 9, 11], care au determinat mobilitatea, energia de activare și distribuția purtătorilor de sarcină, în funcție de tipul de cationi și de natura rețelei anionice a zeolitului.

Ca urmare a unor recente rezultate obținute de autori, referitoare la scăderea încărcării electrostatice a măselor plastice [4], prin adăugarea sitelor moleculare de tip NaA în receptură, precum și datorită lipsei informațiilor din literatură cu privire la conductibilitatea lor electrică, au fost efectuate cercetări experimentale în această direcție.

Lucrarea de față prezintă unele rezultate preliminare ale acestor determinări, efectuate în intervalul de temperatură care interesează domeniul de prelucrare prin injecție și extrudere a policlorurii de vinil.

Dr. ing. MIHAI CRUCEANU și dr. chim. EVELINE POPOVICI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Fiz. GHEORGHE IOAN RUSU și fiz. MIHAELA RUSU, Universitatea „Al. I.Cuza" — Iași. Facultatea de Fizică.

Partea experimentală

Sinteza sitelor moleculare a fost realizată prin contactarea, în prezență de metanol, a soluțiilor de aluminat și silicat de sodiu, cristalizarea gelului format, prin încălzire sub refluxare, la 98 ± 1°C, timp de 8 h, [5]. Pulberea microcristalină, după separare și spălare, a fost activată la 450°C, timp de 4 h.

Pentru studiul proprietăților electrice ale produselor, au fost utilizate eșantioane, sub formă de discuri cu diametrul de 1,5 cm și grosimea de 0,2—0,4 cm.

Dependența de temperatură a conductibilității electrice s-a studiat cu ajutorul unei instalații care este descrisă, în detaliu, în [6, 7].

Temperatura s-a determinat cu un termocuplu fier-constantan. Rata de variație a temperaturii a fost, în toate cazurile, de 2,5°C/min. Studii anterioare au arătat că pentru obținerea unor eșantioane cu structuri stabile [6—8], ținînd cont de probabilitatea mare de adsorbție a apei în timpul preparării eșantioanelor, este necesar să se efectueze un tratament termic, ce constă în încălziri și răciri succesive, într-un interval de temperatură, ΔT, indicat pentru fiecare produs, în tabelul 1.

Studiul dependenței conductibilității electrice în funcție de temperatură în cadrul acestui tratament permite să se obțină informații referitoare la unele modificări ale structurii eșantionului.

După cum se poate observa din figura 1, în care se reprezintă dependența $\ln \sigma = f\left(\frac{10^2}{T}\right)$ pentru un eșantion din produsul C_1, la prima încălzire, conductibilitatea electrică variază puțin cu temperatura, pînă la 100°C, după care se observă o tendință de scădere. Aceasta se explică prin accea că se elimină din

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE

Produs	SiO_2/Al_2O_3	σ C, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	ΔT, K	σT, Ω^{-1} cm^{-1}	εT, eV
C_0	1,98	$7{,}00 \cdot 10^{-10}$	300—450	$8{,}33 \cdot 10^{-11}$	0,60
C_1	1,84	$3{,}00 \cdot 10^{-7}$	300—430	$2{,}50 \cdot 10^{-8}$	0,45
C_2	1,81	$1{,}42 \cdot 10^{-11}$	300—465	$1{,}40 \cdot 10^{-12}$	0,40
C_3	1,80	$4{,}25 \cdot 10^{-8}$	300—505	$1{,}05 \cdot 10^{-11}$	0,35
C_4	1,89	$6{,}70 \cdot 10^{-9}$	300—505	$5{,}45 \cdot 10^{-11}$	0,50

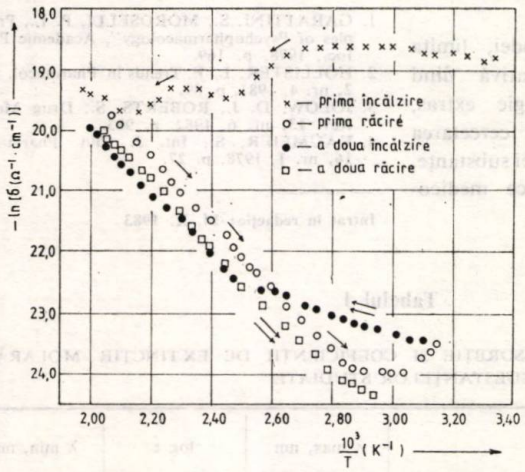


Fig. 1. Dependența $\ln \sigma = f(10^3/T)$. pentru un eșantion din sita moleculară C_1.

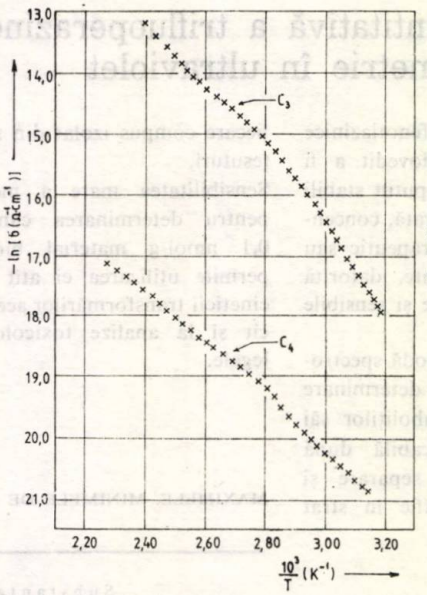


Fig. 3. Dependența $\ln \sigma = f\ (10^3/T)$ pentru eșantioanele din sitele moleculare C_3, C_4, supuse tratamentului termic.

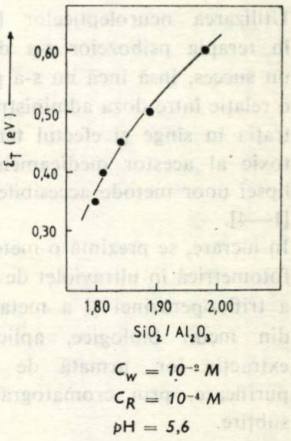


Fig. 4. Variația energiei de activare a conducției electrice în funcție de raportul molar SiO_2 / Al_2O_3.

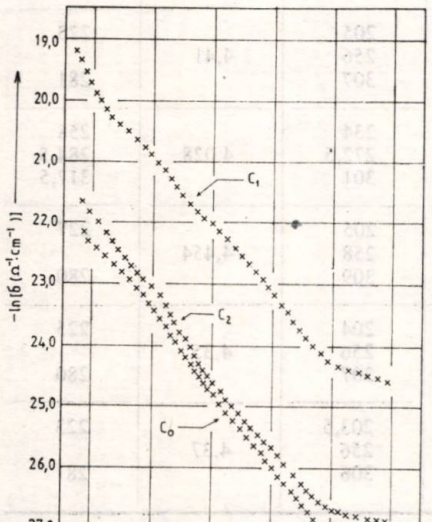


Fig. 2. Dependența $\ln \sigma = f(10^3/T)$ pentru eșantioanele din sitele moleculare C_0, C_1, C_2, supuse tratamentului termic.

eșantion substanțele adsorbite în timpul preparării și care, așa cum este cunoscut [8, 9], influențează puternic conductibilitatea electrică a materialelor semiconductoare.

La prima răcire, se observă o variație tipică pentru materiale semiconductoare, dependența conductibilității electrice cu temperatura fiind descrisă bine de legea exponențială $\sigma = \sigma_0 \cdot exp\left(-\frac{\varepsilon T}{KT}\right)$, ε_T fiind energia de activare termică a conducției elctrice. Continuînd tratamentul termic, curbele $\ln \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ se apropie, iar după 3—4 încălziri și răciri succesive, dependența conductibilității electrice de temperatură devine reversibilă, în intervalul de temperatură 300—500 K.

În figurile 2 și 3 sînt prezentate dependențele $\ln \sigma = f\left(\frac{10^2}{T}\right)$, pentru produșii studiați, măsurătorile fiind efectuate pe unele eșantioane supuse tratamentului termic. La aceste eșantioane, în domeniul temperaturilor mai mari, se remarcă o conducție intrinsecă, ce variază exponențial, cu temperatura. Valorile energiilor termice de activare, calculate din panta acestor curbe în domeniul temperaturilor mai mari, sînt indicate în tabelul 1. În același tabel, se indică, de asemenea, raportul molar SiO_2/Al_2O_3, valorile conductibilității electrice, la temperatura de 24,8°C, înainte de efectuarea tratamentului termic (σ_C), precum și valorile conductibilității electrice, la temperatura de 24,8°C, după efectuarea tratamentului termic (σ_T).

Corelînd valorile energiei de activare a conducției electrice cu compoziția chimică a sitelor moleculare analizate, exprimată prin valoarea raportului molar SiO_2/Al_2O_3, se constată (fig. 4) că energia de activare crește o dată cu creșterea raportului SiO_2/Al_2O_3.

Aspectul variației conductibilității electrice în funcție de temperatură și a energiei de activare în raport cu compoziția chimică, sînt determinate, pe de o parte, de natura ionică a conductibilității electrice intrinseci a sitelor moleculare de tip NaA, iar pe de altă parte, de aportul deosebit al prezenței tetraedrilor de aluminiu, care, prin ionii de sodiu aferenți, realizează conducția electrică, în sistemul sitelor moleculare.

Corelarea acestor rezultate cu acelea obținute la antistatizarea policlorurii de vinil, prin adăugare de site moleculare de tip NaA, sintetizate în prezență de metanol, a arătat o bună concordanță și a permis obținerea unor prețioase informații referitoare la orientarea sintezei în vederea obținerii unor produse cu remarcabile efecte antistatizante, în prelucrarea policlorurii de vinil, așa cum este cazul produselor C_1 și C_3, care au conductibilitate electrică mare și energie de activare relativ mică.

Bibliografie

1. BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves, Willey-Interscience Publication, London, 1973.
2. FREEMAN, D. C. și STAMIRES, D. N., J. Chem. Phys. 35, 1961, p. 799.
3. NICULA, A., Rev. Chimie, 3, 1968, p. 129.
4. DĂRÎNGĂ, M., IOANID, A., DIACONU, I., IOANID, C., POPOVICI, E., CRUCEANU, M., DUMITRESCU, S., Comunicare la cel de-al III-lea microsimpozion de macromolecule, Iași, 1979.
5. POPOVICI, E. Teză de doctorat, Univ. „Al. I. Cuza", Iași, 1972.
6. RUSU, G. I., Kandidaskaja Dissertatsia, Univ. Leningrad, 1969.
7. RUSU, G. I., Phys. State. Sol. 4, 1971, p. 775
8. RUSU, G. I., ȘTEFAN, V. RUSU, M. și ȘUNEL, V. Anal. Științ. Univ., Iași, sect. I b, XXVI, 37, 1980.
9. GUTMAN, F. și LYONS, L. Organiceskie poluprovodniki, Izd. Mir. Moskva, 1970.
10. STAMIRES, D. N., J. Chem. Phys, 36,1962, p. 3174.
11. CRUCEANU, M. și POPOVICI, E., Brevet R.S.R., 55824.
12. FREEMAN, D. C., Brevet S.U.A., 3, 106875, 1965.
13. BARRER, R. M. J. Phys. Chem. Solids. 16, 1960, p. 84.

Intrat în redacție: 29, IX. 1983

MIRELA FĂGĂRĂȘAN, EMIL FĂGĂRĂȘAN

Determinarea cantitativă a trifluoperazinei și a metaboliților săi prin spectrofotometrie în ultraviolet

Utilizarea neurolepticelor fenotiazinice în terapia psihozelor s-a dovedit a fi un succes, însă încă nu s-a putut stabili o relație între doza administrată, concentrația în sînge și efectul terapeutic sau toxic al acestor medicamente, datorită lipsei unor metode accesibile și sensibile [1—4].

În lucrare, se prezintă o metodă spectrofotometrică în ultraviolet de determinare a trifluoperazinei și a metaboliților săi din medii biologice, aplicabilă după extracția lor, urmată de separare și purificare, prin cromatografie în strat subțire.

Material și metodă

Determinările au fost efectuate cu un aparat Specord UV—VIS (Carl-Zeiss, Jena).

Trifluoperazina și metaboliții studiați au fost dizolvați în acid clorhidric 0,1 N și spectrele lor au fost înregistrate, între 250 și 350 nm.

Pentru determinarea cantitativă, au fost preparate soluții etalon, conținînd cantități cunoscute de trifluoperazină și metaboliți (0,01—79 μg/ml pentru sulfoxidul trifluoperazinei și 0,01—30 μg/ml pentru restul compușilor). În vederea determinării concentrațiilor necunoscute, s-a folosit metoda dreptei de etalonare. Ecuația acestei drepte a fost stabilită prin regresie liniară, pornind de la extincțiile determinate experimental, pentru o serie de concentrații cunoscute.

Rezultate și discuții

Maximele, minimele de absorbție și coeficienții de extincție molară ale substanțelor studiate sînt prezentate în tabelul 1. Din analiza maximelor și a minimelor de absorbție, se observă că ele nu diferă semnificativ. Deci, cu ajutorul acestei metode, este posibilă determinarea cantitativă a trifluoperazinei, alături de metaboliții săi numai după separarea cromatografică a substanțelor studiate.

Tabelul 2 cuprinde ecuațiile stabilite pentru fiecare compus, precum și valorile coeficienților de corelație liniară. Cu aceste ecuații s-au calculat concentrațiile necunoscute, exprimate în μg/ml, pentru fiecare compus izolat din sînge, urină și țesuturi.

Sensibilitatea mare a metodei, limita pentru determinarea cantitativă fiind 0,1 nmol/g material biologic extras, permite utilizarea ei atît în cercetarea cineticii transformărilor acestei substanțe, cît și la analize toxicologice medico-legale.

Dr. MIRELA FĂGĂRĂȘAN. Institutul Medico-Legal — Cluj-Napoca.
Dr. EMIL FĂGĂRĂȘAN, Institutul Medico-Farmaceutic — Cluj-Napoca. Facultatea de Farmacie.

Bibliografie

1. GARATTINI, S., MOROSELLI, P. L., Princi. ples of Psychopharmacology", Academic Press, Inc., 1978, p. 169.
2. HOLLISTER, L. E, Trends in Pharmacol. Sc.i 2, nr. 4, 1981, p. 89.
3. JOLOW, D. J., ROBERTS, S., Drug Metab-Rev. 13, nr. 6, 1982, p. 983.
4. KAUMEIER, S., Int. J. Clin. Pharmacol., 16, nr. 1, 1978, p. 27.

Intrat în redacție: 14, X. 1983

Tabelul 1

MAXIMELE, MINIMELE DE ABSORBȚIE ȘI COEFICIENȚII DE EXTINCȚIE MOLARĂ A SUBSTANȚELOR STUDIATE

Substanța	λ max, nm	log ε	λ min, nm
Trifluoperazina	204,5 255,5 306	4,37	223 279,5
Desmetiltrifluoperazina	205 256 307	4,41	225 281
Sulfoxidul trifluoperazinei	234 272,5 301	4,028	258 284,5 317,5
7-Hidroxi-trifluoperazina	205 258 309	4,454	227 280
N-[γ-(2-trifluorometil-fenotiazinil-10)-propil] etilendiamina	204 256 307	4,35	225 280
N-[γ-(2-trifluorometil-fenotiazinil-10)-propil] N'-metiletilendiamina	203,5 256 306	4,37	223 281

Tabelul 2

ECUAȚIILE ȘI COEFICIENȚII DE CORELAȚIE LINIARĂ STABILIȚI PENTRU FIECARE COMPUS

Substanța	
Trifluoperazina	$E = 0{,}05729 \times C + 0{,}00141$; $R = 1{,}000$
Desmetiltrifluoperazina	$E = 0{,}065986 \times C + 0{,}00052$; $R = 0{,}99986$
Sulfoxidul trifluoperazinei	$E = 0{,}02466 \times C + 0{,}00494$; $R = 1{,}000$
7-Hidroxitrifluoperazina	$E = 0{,}06770 \times C + 0{,}00215$; $R = 0{,}99998$
N-[γ-(2-trifluorometil-fenotiazinil-10)propil] etilendiamina	$E = 0{,}06174 \times C + 0{,}00212$; $R = 1{,}000$
N-[γ-(2-trifluorometil fenotiazinil-10) propil] N-metil-endiamina	$E = 0{,}06438 \times C + 0{,}00313$; $R = 0{,}99996$

E = extincția; C = concentrații μg/ml; R = coeficient de corelație liniară.

recenzii

V.V. JINESCU: **Calculul şi construcţia utilajului chimic, petrochimic şi de rafinării,** vol. 1, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1983, 414 pag.

Lucrarea este concepută să apară în două volume.

Partea întîi, intitulată „Învelişuri şi corpuri cu perete gros", conţine şase capitole. În primul capitol, sînt prezentate formele geometrice şi solicitările corespunzătoare învelişurilor şi corpurilor cu perete gros. Pe lîngă clasificarea caracteristică, se indică şi dimensiunile uzuale ale utilajelor tehnologice, precum şi domeniile tehnice în care acestea se folosesc. Aplicaţiile exemplifică noţiunile exprimate şi criteriile de economisire a materialelor de construcţie şi a energiei necesare punerii în operă a utilajelor sau în timpul exploatării acestora. În acelaşi capitol, se prezintă sarcinile statice şi dinamice care pot solicita utilajele tehnologice şi modul de evaluare cît mai exactă a valorilor şi a efectelor acestora. Capitolul al doilea redă noţiunile elementare privind învelişurile şi încărcarea elementului de înveliş şi deformarea acestuia sub acţiunea sarcinilor interioare şi exterioare. Pe baza teoriei fără momente se stabilesc expresiile caracteristice stărilor de deformaţii şi de tensiuni pentru învelişurile uzuale (sferic, cilindric, conic, elipsoidal, toroidal, sub acţiunea presiunii unui gaz, a presiunii hidrostatice, a greutăţii proprii şi a forţei centrifuge (datorită masei proprii şi a unui lichid). Avînd în vedere că, în practică, utilajele tehnologice sînt constituite din îmbinarea diferitelor tipuri de învelişuri (ca materiale de construcţie sau ca geometrie), în continuare se prezintă teoria cu momente şi modul de aplicare a acesteia în diferite situaţii concrete. Stabilitatea învelişurilor izotrope este analizată în al treilea capitol al primei părţi. Prezentînd, în primul rînd, importanţa cunoaşterii modului de manifestare a fenomenului de pierdere a stabilităţii elementelor constructive se indică relaţiile pentru evaluarea sarcinilor critice şi abaterile maxime admisibile de la forma geometrică perfectă a învelişurilor. Se au în vedere efectul separat al sarcinilor exterioare, care produc comprimarea (laterală şi/sau axială), încovoierea, răsucirea şi/sau forfecarea, precum şi efectul cumulat al unui grup de sarcini ce acţionează simultan. Pentru învelişurile elipsoidale şi toroidale, de exemplu, se arată situaţiile în care acestea îşi pot pierde stabilitatea, chiar sub acţiunea presiunii interioare. Efectul rigidizării învelişurilor, în vederea evitării pierderii stabilităţii, este evidenţiat atît calitativ cît şi cantitativ.

Capitolul al patrulea, dedicat recipientelor cu perete gros, prezintă relaţiile pentru evaluarea intensităţilor stărilor de tensiuni şi de deformaţii, în cazul solicitărilor în domeniul elastic, elasto-plastic şi plastic, pentru corpuri monobloc şi pentru corpuri compuse. Se dau indicaţii utile pentru economisirea materialului de construcţie, în condiţiile păstrării capacităţii portante cerute. Atît pentru corpurile cilindrice cît şi pentru cele sferice, se arată efectul concentratorilor de tensiuni şi modul de amplasare a acestora şi, totodată, expresiile presiunilor de rupere şi valorile acceptate pentru coeficienţii de siguranţă.

Marea majoritate a utilajelor tehnologice ale industriei chimice lucrează la temperaturi diferite de cea a mediului ambiant. Temperaturile ridicate sau coborîte provoacă în elementele constructive ale utilajelor deformaţii împiedicate, respectiv, concentrări de tensiuni. Este justificat deci, aşa cum arată, de altfel, şi conţinutului capitolul al cincilea să se analizeze tensiunile termice. Această situaţie este analizată atît pentru învelişurile şi corpurile cilindrice cu perete gros, cît şi pentru cele sferice. Pentru solicitarea în domeniul elastic se prezintă evaluarea tensiunilor, datorită presiunii şi temperaturii şi se indică modalitatea practică de utilizare a situaţiei favorabile din punctul de vedere al solicitării minime a materialului de construcţie considerat.

Aşa cum este cunoscut, materialele solide sînt, de regulă, elastovîscoase, astfel încît comportarea acestora, ca urmare a unei solicitări mecanice, depinde de timp. Situaţia menţionată se manifestă cu atît mai intens cu cît temperatura de lucru este mai mare decît aşa-numita temperatură de fluaj. Capitolul al şaselea este destinat studiului fluajului materialelor metalice care sînt folosite la realizarea corpurilor cu perete gros şi a învelişurilor. Pe lîngă ecuaţiile specifice domeniului, se prezintă caracteristicile de fluaj ale celor mai reprezentative materiale şi se analizează modul practic de stabilire a intensităţii stării de tensiuni şi a perioadei de exploatare, prescrise pentru diferite tipuri de utilaje.

Partea a doua a lucrării se referă la materialele pentru construcţia utilajului chimic, petrochimic şi de rafinării. Se are în vedere, în primul rînd, alegerea materialelor pe baza unor criterii tehnice şi economice consacrate.

Capitolul al optulea ia în discuţie materialele metalice, prin reliefarea atît a compoziţiei chimice a acestora, cît şi a caracteristicilor elasto-mecanice. Se menţionează, totodată, şi domeniile uzuale de folosire.

Materialele nemetalice şi materialele compozite fac obiectul capitolului al nouălea. La sfîrşitul acestui capitol, autorul prezintă o schemă sugestivă pentru alegerea, pentru un caz dat, a materialului care să satisfacă, din punct de vedere tehnic şi economic.

Lucrarea se încheie cu două anexe, utile pentru calculele practice.

Într-un volum relativ redus de pagini, lucrarea prezintă cunoştinţele actuale din domeniul calculului şi al construcţiei utilajului tehnologic chimic, reflectînd, în acelaşi timp, şi contribuţia originală a autorului. Prin conţinutul său, volumul se recomandă ca o lucrare utilă atît pentru studenţii ingineri şi profesorii din învăţămîntul liceal în pregătirea pentru obţinerea gradelor didactice, cît şi pentru cercetătorii, proiectanţii şi utilizatorii utilajelor specifice. Bibliografia folosită este diversă şi la zi, iar partea grafică vine să completeze, oportun şi eficace, conţinutul cărţii.

R. I. IATAN

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

O nouă prognoză privind evoluția mondială a industriei petrochimice

Cu toate că, în ultimii ani, reducerea consumului de produse petrochimice, pe plan mondial, ca urmare a crizei economice mondiale, a fost de-a dreptul dramatică, creînd un important excedent de capacități de producție, în mod deosebit în țările vest-europene, unde numeroase instalații petrochimice au fost închise, o companie nord-americană de prognoze, și anume Predicast, a publicat, la sfîrșitul anului trecut, o nouă prognoză, din care se desprind următoarele:

— în țările în curs de dezvoltare, din America Latină, Africa, Orientul Mijlociu și Asia, producția de etilenă va spori, pînă în anul 1995, de circa trei ori, situație în care producția acestora va reprezenta circa 16% din producția mondială a etilenei, față de 9,5%, cît a fost în anul 1981;

— producția mondială a produselor petrochimice de bază va crește, de la circa 98 mil. t, în anul 1981, la circa 165 mil. t, în 1995;

— ponderea olefinelor în producția totală mondială de produse petrochimice va spori de la 65%, în 1981, la 67%, în 1995, primul loc fiind ocupat de etilenă, a cărei producție mondială va spori, de la 37,6 mil. t, în 1981, la 64,87 t, în 1995;

— producția de produse aromatice, care va cunoaște, pe plan mondial, un indice mediu anual de 3—4%, va atinge aproape 55 mil.t, în 1998. La nivelul acelui an, benzenul va continua să dețină primul loc, cu o pondere de 49% din producția mondială de hidrocarburi aromatice, urmată de xileni, 28% și de toluen, 23%.

— ponderea țițeiului ca resursă energetică va continua să scadă în consumul mondial de resurse energetice, de la 48,7%, în 1982, la 41,4%, în 1995.

Evoluția producției mondiale a principalelor produse petrochimice, în perioada 1981—1995, exprimată în mii tone, este, conform prognozei amintite, următoarea:

Tabelul 1

Anul	1981	1985	1995
Olefine, total	64 222	72 660	110 055
din care:			
Etilenă	37 576	42 535	64 870
Propilenă	18 445	21 165	32 900
Butadienă	8 201	8 960	12 285
Aromatice, total	33 773	37 835	54 870
din care:			
Benzen	16 501	18 510	26 715
Toluen	7 760	8 735	12 810
Xileni	9 512	10 590	15 340

Hydroc. Proc. 8/83 M.L.

Producția și consumul de îngrășăminte chimice din S.U.A. în scădere

Conform raportului anual al Institutului de Îngrășăminte din S.U.A., în anul 1982—1983, consumul și producția de îngrășăminte chimice din această țară au atins un record negativ, înregistrînd o scădere de 15%, în comparație cu anul anterior. Din raportul amintit rezultă că această situație este determinată și de reducerea suprafețelor cultivate, ca urmare a excedentului de produse agricole din anul anterior și a lipsei de posibilități de desfacere a acestora.

În comparație cu anul anterior, în anul 1982—1983 consumul de îngrășăminte cu azot a scăzut cu 16%, cel de îngrășăminte fosfatice cu 2% și cel de îngrășăminte potasice, cu 12%. Exportul de îngrășăminte din S.U.A. a scăzut, în aceeași perioadă, numai cu 3%, iar cel de roci fosfatice a crescut cu 8%.

Producția de îngrășăminte cu azot a scăzut, în S.U.A., în anul 1982—1983, cu 21%, iar cea de îngrășăminte potasice, cu 17%. Producția de îngrășăminte fosfatice a crescut cu 12%, deși producția de roci fosfatice a scăzut cu 21%.

Dintre îngrășămintele cu azot, sulfatul și azotatul de amoniu au înregistrat o scădere a producției, cu 22%, iar cea de uree, cu 25%. Numai la producția de fosfat de amoniu s-a înregistrat o creștere a producției, cu 4%.

Conform datelor publicate de organizația pentru alimentație și agricultură (FAO), prețurile de export ale îngrășămintelor chimice, deși au înregistrat în luna iunie 1983 oarecare creșteri, în raport cu luna anterioară, ele sînt sub nivelul celor practicate cu un an în urmă (iunie 1982), așa cum rezultă din tabelul 1:

Tabelul 1

Produsul	Prețul în iunie 1983, $/t	Reducere de preț, față de iunie 1982, %
Uree însăcuită f.o.b. Europa de vest	130—140	—18
Uree însăcuită f.o.b. Orientul Mijlociu	129—138	—22
Sulfat de amoniu f.o.b. Europa de vest	42—50	—22
Sulfat de amoniu f.o.b. Orientul Îndepărtat	65—70	— 9
Fosfat de amoniu f.o.b. U.S. Gulf	166—170	— 7
Clorură de potasiu f.o.b. Europa de vest	68—75	—15

Tot conform datelor publicate de FAO, guvernul japonez, împreună cu industria de îngrășăminte, au întocmit, în anul 1983, un nou program de reducere a producției de îngrășăminte, pe perioada iunie 1983 — iunie 1988.

Conform acestui program, pînă la sfîrșitul acestei perioade, capacitatea de producție a amoniacului urmează să fie redusă, în continuare, cu 20%, față de cea existentă la mijlocul anului 1983, cea de uree, cu 36%, cea de acid fosforic, cu 17%, iar cea de îngrășăminte complexe, cu 13%.

În timp ce reducerile actuale din S.U.A. se datoresc, în principal, lipsei de desfacere a producției de îngrășăminte, reducerile preconizate, în continuare, în Japonia, se datoresc faptului că aceasta trebuie să recurgă numai la resurse energetice și materii prime importate.

ECN 10951983 M.L.

Evoluția producției și a consumului de sulf și de acid sulfuric, pe plan mondial

Producția mondială de sulf, sub toate formele, a continuat să scadă, în anul 1982, atingînd, conform datelor publicate de Compania British Sulphur Corporation, 50,2 mil. t, ceea ce reprezintă o reducere de 6,3%, față de nivelul producției mondiale atinse în anul 1981 și de 7,9%, față de cea din anul 1980. Cele mai mari reduceri ale producției s-au realizat în țările capitaliste, țările socialiste menținînd, în anul 1982, producția, la nivelul anului 1981.

Ca urmare a acestei tendințe, ponderea producției de sulf a țărilor socialiste în producția mondială a crescut, de la 34,5%,

Tabelul 1

Anul	1980		1981		1982	
	sulf total	din care elementar	sulf total	din care elementar	sulf total	din care elementar
Total mondial	54 547	34 580	53 595	33 536	50 235	31 318
din care:						
Ţări vest-europene	7 802	3 690	7 687	3 610	7 490	3 544
Ţări socialiste	18 833	9 131	18 426	8 806	18 389	8 863
Africa	926	39	955	41	805	40
Asia	4 385	2 480	3 947	2 043	4 331	2 435
Oceania	181	14	185	14	177	17
America de Nord	19 734	16 783	19 680	16 595	16 557	14 224
America Latină	2 68′	2 444	2 713	2 427	2 486	2 185

în anul 1980, la 36,5%, în anul 1982. Dintre ţările capitaliste, ţările care au înregistrat în anul 1982 cel mai mare declin al producţiei sînt S.U.A. şi Canada (− 15,9%).

Producţia mondială de sulf elementar a scăzut, în anul 1982, cu 2,2 mil.t, aceasta contribuind cu o pondere de 2/3 din totalul reducerii producţiei mondiale de sulf sub toate formele. În ţările capitaliste, producţia de sulf elementar a scăzut, în anul 1982, cu 9,2%, în raport cu anul 1981, în timp ce, din ţările socialiste, s-a menţinut, practic, la nivelul anului 1981.

În ceea ce priveşte consumul de sulf sub toate formele, el a continuat să scadă, în ţările capitaliste, în anul 1982, cu 3,3 mil. t, faţă de anul 1981, şi cu 5,2 mil. t, faţă de cel realizat în anul 1980.

Consumul de sulf elementar al ţărilor capitaliste a scăzut, în anul 1982, cu 2,3 mil. t, faţă de cel atins în anul 1981.

Evoluţia producţiei mondiale de sulf sub toate formele, exprimată în mii tone sulf echivalent, pe zone geografice, în perioada 1980−1982, este redată în tabelul 1.

Aşa cum rezultă din tabelul 1, singura zonă geografică în care producţia de sulf a crescut (în principal, sub formă de sulf elementar) a fost Asia, ca urmare a recuperării sulfului din gazele de sondă din zona Orientului Mijlociu.

În ţările capitaliste, producţia de acid sulfuric a scăzut, în anul 1982, cu 9,9%, în timp ce, în ţările socialiste, cu numai 0,5%, faţă de 1981.

În tabelul 2, se indică, în mii tone acid sulfuric 100%, evoluţia producţiei de acid sulfuric, în perioada 1980−1982, pe zone geografice:

Tabelul 2

Anul	1980	1981	1982
Total mondial	143 008	139 316	129 504
din care:			
Ţări vest-europene	27 122	26 036	24 476
Ţări socialiste	41 284	42 474	42 258
Africa	9 039	9 434	9 934
Asia	12 829	12 187	12 428
Oceania	2 853	2 647	2 486
America de Nord	43 991	40 798	31 578
America Latină	5 890	5 739	6 344

Ca urmare a reducerii consumului şi a producţiei mondiale de sulf, în perioada 1980−1982, în anul 1982, s-a înregistrat şi o scădere a exportului de sulf elementar. Astfel, exportul total al celor cinci principale ţări exportatoare de sulf, şi anume S.U.A., Mexic, Canada, Polonia şi Franţa a atins, în anul 1983, 12,7 mil. t, faţă de 14,5 mil. t, în 1981.

Tendinţa de reducere a consumului mondial de sulf elementar s-a menţinut şi în anul 1983 şi este reflectată prin scăderea, continuă, a preţului de export al acestuia, în $/t, în condiţii f.o.b., aşa cum rezultă din tabelul 3:

Tabelul 3

	semestrul II 1982	semestrul I 1983	semestrul II 1983	condiţii de livrare
Canada	110−113	92−100	83−86	f.o.b. Vancouver
Polonia	115−120	105−115	100−105	f.o.b. Gdansk
Orientul Mijlociu	112−120	100−108	94−101	f.o.b. Gulf

În ceea ce priveşte evoluţia preţului sulfului elementar, livrat în zonele consumatoare, aceasta este redată în tabelul 4, în $/t, în condiţii c.&f.:

Tabelul 4

	semestrul II 1982	semestrul I 1983	semestrul II 1983	condiţii de livrare
Porturi în nord-vestul Europei (lichid)	146−150	135−138	122−125	ex-terminal
Porturi în nord-vestul Europei (solid)	118−125	108−120	97−103	c.&f.
Porturi mediteraneene (solid)	125−135	108−125	100−110	c.&f.
Porturi asiatice în Pacific (solid)	125−140	115−125	102−110	c.&f.
Porturi în America Latină (solid)	118−140	108−125	97−103	c.&f.

La această scădere masivă de preţuri ale sulfului, în special în al doilea semestru al anului 1983, au contribuit, în mare măsură, şi cantităţile de sulf elementar oferite de ţările din Orientul Mijlociu, unde sulful rezultă ca subprodus şi care constituie un concurent pentru ţările tradiţional exportatoare de sulf.

Sulphur 167/1983

M.L.

Un nou procedeu de recuperare a lantanidelor

Recuperarea pămînturilor rare din anumite roci fosfatice, cu prilejul fabricării îngrăşămintelor, constituie, în ultimii ani, o preocupare susţinută a cercetătorilor din industria îngrăşămintelor fosfatice. Pe scară industrială, recuperarea lantanidelor de la soluţiile rezultate prin prelucrarea apatitelor din Kola a fost realizată de compania finlandeză Kemira Oy. Recent, Institutul de Chimie şi Tehnologie Anorganică din Cracovia a pus la punct un nou procedeu de recuperare a lantanidelor din fosfoghipsul rezultat ca subprodus la fabricarea acidului fosforic din apatita de Kola şi din turtele de filtrare obţinute la fabricarea tripolifosfatului de sodiu, din fosfaţi marocani.
Din cercetările efectuate în Polonia, rezultă că, în apatita de Kola, conţinutul în lantanide este relativ ridicat (0,8—1% oxizi) şi că, prin tratarea apatitei cu acid sulfuric în vederea obţinerii acidului fosforic, numai o parte din lantanide trec în soluţie, majoritatea fiind reţinută în fosfoghips (circa 0,33% oxizi de lantanide), aşa cum rezultă din tabelul 1, în care este prezentată compoziţia fosfoghipsului rezultat:

Tabelul 1

— umiditate, %	35
— oxid de calciu, %	22,4
— trioxid de sulf, %	32,2
— P_2O_5 total, %	1,2
— fluor, %	0,3
— oxid de aluminiu, %	0,03
— oxid de fier, %	0,15
— oxizi de lantanide, %	0,33

Din cercetările efectuate în laborator, rezultă că extracţia lantanidelor din fosfoghips se poate face fie cu acid sulfuric, fie cu acid azotic, la temperatura de fierbere a acestora. Randamentul de extracţie depinde de concentraţia acidului folosit, şi de durata de extracţie. La un raport dintre cantitatea de acid folosit şi fosfoghips de 3 : 1 şi la o durată de extracţie de 30 de minute, în cazul acidului sulfuric, şi 70 de minute, în cazul acidului azotic, randamentele de extracţie optime se obţin folosind un acid azotic de pînă la 20% (grad de recuperare de peste 90%) sau la acid sulfuric tot de 20% (grad de recuperare de 70%). La concentraţii cu puţin mai mari de acid azotic (21—25%), gradul de recuperare a lantanidelor scade la 40%, fenomen ce sugerează existenţa a două mecanisme de extracţie, diferite, în funcţie de concentraţia acidului azotic folosit.
După obţinerea acestor date de bază, cercetările s-au axat pe determinarea parametrilor optimi de extracţie, variind atît concentraţia în acid azotic, raportul dintre acid şi fosfoghips, cît şi durata de extracţie.
Rezultatele obţinute duc la următoarele concluzii:
— în cazul unui fosfoghips cu un conţinut de 0,37% oxizi ai lantanidelor, randamentul de extracţie este de 86,9%, dacă se foloseşte o soluţie de acid azotic de 14%, la un raport de fosfoghips — acid azotic de 1 : 2 şi o durată de extracţie de 1 oră;
— în cazul unui fosfoghips cu un conţinut în oxizi de lantanide de 0,33%, randamentul maxim de extracţie este de 92,5%, în aceleaşi condiţii de lucru, ca în cazul precedent.
După extracţie, lantanidele au fost separate din soluţia de acid azotic, prin precipitare sub formă de oxalaţi, iar precipitatul a fost uscat şi calcinat, condiţii în care lantanidele au trecut în formă de oxizi. Pentru purificarea oxizilor, aceştia au fost dizolvaţi în acid azotic diluat, situaţie în care au trecut în formă sde hidroxizi. Hidroxizii de lantanide a/fel rezultaţi au fost precipitaţi cu amoniac şi calcinaţi.
În cazul recuperării lantanidelor din reziduurile de la filtrarea tripolifosfatului de sodiu, care conţin, în principal, fosfaţi de calciu solubili în acid citric, acestea sînt solubile în soluţii diluate de acizi minerali (de exemplu acid azotic 3%), în timp ce fosfaţii de lantanide existenţi în aceste reziduuri nu sînt solubili decît în acizi minerali concentraţi.
Compoziţia chimică a reziduurilor de filtrare de la fabricarea tripolifosfatului de sodiu folosind fosfaţi marocani este prezentată în tabelul 2:

Tabelul 2

— umiditate, %	45
— P_2O_5 total, %	21
— oxid de calciu, %	10
— fier, %	0,7
— fluor, %	1,3
— magneziu, %	2,0
— alumină, %	0,6
— trioxid de sulf, %	0,2
— zinc, p.p.m.	1100
— crom, p.p.m.	1800
— cupru, p.p.m.	150
— cadmiu, p.p.m.	110
— nichel, p.p.m.	570
— plumb, p.p.m.	30
— oxid de uraniu, p.p.m.	660
— arsen, p.p.m.	25
— oxizi de lantanide, %	0,15

Separarea lantanidelor din reziduurile de la filtrarea tripolifosfatului de sodiu se face prin tratarea acestora cu o soluţie de acid azotic de 3%, în proporţie de 3,2 : 1 soluţie de acid azotic—reziduuri.
După încălzire la temperatura de fierbere, soluţia este filtrată, iar precipitatul tratat cu acid azotic concentrat, la care s-au mai adăugat şi mici cantităţi de apă oxigenată. În aceste condiţii lantanidele au trecut în soluţie, împreună cu calciul, fierul şi alte impurităţi.
Prin tratarea soluţiei cu acid oxalic, oxalaţii de lantanide şi de calciu formaţi precipită, în timp ce fierul şi alte impurităţi rămîn în soluţie.
Oxalaţii de lantanide şi de calciu precipitaţi sînt filtraţi şi spălaţi, cu o soluţie diluată de acid oxalic. Apoi, oxalaţii, astfel purificaţi, sînt uscaţi şi calcinaţi, cu formare de oxizi. Aceştia sînt dizolvaţi în mici cantităţi de acid oxalic 2 N, la care s-a adăugat şi apă oxigenată. Pentru separarea lantanidelor de calciu, hidroxizii de lantanide sînt precipitaţi la *p*H 9—10, prin adaos de soluţie de amoniac. Precipitatul este filtrat, spălat cu o soluţie de amoniac de 1% şi, apoi, calcinat.
În acest mod, rezultă oxizii de lantanide, care, pentru a fi purificaţi de urmele de calciu şi de fier, sînt dizolvaţi, din nou, în acid azotic 2 N şi reprecipitaţi cum s-a menţionat.
Compoziţia amestecului de oxizi de lantanide, rezultaţi din fosfoghips, precum şi din reziduurile de la filtrare, din fabricaţia tripolifosfatului de sodiu, este următoarea în procente:

Tabelul 3

Elementul	Oxizi din fosfoghips (apatita de Kola)	Oxizi de la filtrarea tripolifosfatului de sodiu (fosfaţi marocani)
Itriu	1,9 ± 0,5	18,4 ± 0,8
Lantan	22,5 ± 0,9	6,7 ± 0,2
Ceriu	37 ± 2	2,9 ± 0,2
Praseodim	3,0 ± 0,2	0,79 ± 0,004
Neodim	10,5 ± 0,5	3,4 ± 0,2
Samariu	1,13 ± 0,05	0,93 ± 0,04
Europiu	0,329 ± 0,008	0,38 ± 0,01
Gadoliniu	0,79 ± 0,07	5,4 ± 0,4
Terbiu	0,960 ± 0,007	0,29 ± 0,02
Disprosiu	0,323 ± 0,004	0,74 ± 0,09
Holmiu	0,049 ± 0,010	0,54 ± 0,02
Erbiu	p,170 ± 0,040	2,13 ± 0,06
Tuliu	0,009 ± 0,002	0,37 ± 0,03
Iterbiu	0,040 ± 0,004	3,08 ± 0,10
Luteţiu	0,004 ± 0,004	0,63 ± 0,002

Din examinarea acestui tabel, rezultă, în mod evident, diferenţe foarte mari, cu privire la proporţiile în care se găsesc diferitele elemente între ele, în funcţie de natura rocilor fosfatice din care acestea au fost extrase.
O primă concluzie ce se poate trage este că fosfaţii marocani sînt mai bogaţi în lantanide mai grele, decît fosfaţii de Kola.

Cercetătorii menționează că, din analizele efectuate, au rezultat diferențe destul de sensibile, chiar în proporția dintre lantanide din cadrul aceluiași zăcămînt, din probe luate din zone diferite, așa încît tehnologiile ce trebuie aplicate la separare trebuie să fie îndeajuns de flexibile ca să permită separarea elementelor între ele, în cazul unor variații de proporții (cel puțin 1 : 10) dintre cele din materii prime diferite. Oricum, procedeele propuse constituie o cale suplimentară de valorificare superioară a unor subproduse.

Phosph. & Pot. 127/1983

M.L

Noi progrese în realizarea proteinelor monocelulare

Deși posibilitățile de obținere a proteinelor monocelulare sînt cunoscute de circa două decenii, extinderea fabricării și a utilizării acestora a stagnat în ultimii ani, datorită faptului că atingeau costuri mai mari decît proteinele de natură vegetală (făina de soia), sau de natură animală (făina de pește, de sînge etc.), întrucît foloseau ca sursă de carbon *n*-parafinele, ale căror costuri au crescut, proporțional cu prețul țițeiului, devenind astfel, nerentabile.

Ca urmare, în ultimii ani, cercetătorii din domeniul biotehnologiei s-au orientat spre obținerea de proteine monocelulare din metanol, sau din etanol, provenit din gaze naturale sau prin fermentația biomasei vegetale. Din datele publicate, nici acest procedeu nu a cunoscut o foarte largă răspîndire, tot datorită concurenței făcute de făina de soia, care, în condițiile unor culturi intensive rezultă a fi mai avantajoasă.

Cercetările axate pe obținerea unor proteine monocelulare au continuat, însă, și în al doilea semestru al anului 1983, cînd au fost date publicității două noi tehnologii de obținere a acestora, care se afirmă că sînt mai avantajoase. Astfel, compania Phillips Petroleum a pus la punct un procedeu continuu, pentru obținerea unei proteine monocelulare, denumită Provesteen, care permite utilizarea unei game mai largi de materii prime, ca metanolul, etanolul, glucoza etc., iar compania canadiană Envirocorn experimentează, în fază pilot, un procedeu de obținere de proteine monocelulare, folosind ca sursă de carbon apele reziduale de la fabricarea celulozei.

Procedeul Phillips se caracterizează, după afirmațiile autorilor, prin obținerea unor cantități mari de drojdie pe unitatea de volum de fermentator, respectiv, 120—150 g/l substanță uscată față de 30—40 g/l, cît rezultă prin celelalte procedee. Întrucît în timpul fermentației toate adaosurile nutritive, precum și resursele de carbon, sînt reținute de către microorganisme, după fermentație în apele reziduale neapărînd compuși organici sau compuși cu azot, ce ar trebui să fie eliminați.

Fermentatorul utilizat este un vas simplu, echipat cu dispozitive de amestecare și sisteme de preluare a căldurii, pentru menținerea temperaturii la 30°C și a *p*H-ului în jur de 4,5. Pentru realizarea unei instalații cu o capacitate de producție de 100 000 t/an proteine monocelulare, sînt necesare cinci reactoare, montate în serie. Masa vîscoasă rezultată din fermentator este pasteurizată și, apoi, uscată, prin atomizare. Pulberea astfel obținută are gust și aromă de drojdie și poate fi utilizată ca atare, sau condiționată, sub formă de granule, fulgi etc.

Compoziția Provesteenului astfel realizat este următoarea:

— proteine brute, %	62
— proteine reale, %	57
— cenușă, %	11
— umiditate, %	4
— lipide, %	5
— hidrați de carbon, %	18

iar conținutul în aminoacizi este următorul:

— lisina, %	4,2	— arginină, %	3,5
— treonina, %	2,9	— acid glutamic %	7,6
— glicina, %	2,8	— valină, %	3,3
— izoleucina, %	2,8	— tirosină, %	2,0
— histidină, %	1,5	— acid aspartic, %	5,8
— serină, %	2,7	— prolină, %	2,2
— alanină, %	3,4	— metionină, %	0,7
— leucină, %	4,4	— fenilalanină, %	2,2
— cistină, %	0,5	— triptofan, %	0,6

Cercetările experimentale au fost efectuate de mai multe centre de cercetări, printre care și Universitatea de Stat din Iowa, pe mai multe specii de animale, confirmîndu-se o valoare nutritivă ridicată. Începînd din anul 1977, s-au efectuat, de către Institutul de Tehnologie din Massachusetts, în colaborare cu alte institute, și cercetări privind utilizarea acestui produs în alimentația umană. Cercetările pe această linie continuă apreciindu-se că, în viitorul apropiat, acest produs va putea fi utilizat și în acest scop.

Din studiile de fezabilitate, a rezultat că producția Provesteenului poate fi realizată în instalații modulate, a căror producție unitară poate atinge pînă la 300 000 t/an. O linie tehnologică, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, se apreciază că necesită o valoare de investiții, de sub 250 mil. dolari.

În prezent, compania Phillips negociază cu o serie de țări cedarea licenței, iar în S.U.A., se prevede, de asemenea, construirea unei instalații industriale, ce va fi pusă în funcțiune pînă la sfîrșitul anului 1986.

În ceea ce privește procedeul canadian de obținere a proteinelor monocelulare prin valorificarea apelor reziduale din industria celulozei, acesta constă din sterilizarea acestora, înainte de introducerea în fermentator.

Drept microorganism se folosește o baterie din specia *Chaetonium Cellulolyticum*. Procesul este semicontinuu și se desfășoară la temperatura de 37°C. Procedeul menționat este, în prezent, experimentat, așa cum s-a menționat, într-o instalație-pilot, care produce 0,5 t/zi proteine monocelulare, și se apreciază că, în curînd, se va trece la o instalație semiindustrială, care va costa circa 5 mil. dolari.

Oricum, aceste două procedee confirmă realizarea de noi produse cu ajutorul biotehnologiei, care prin perfecționări continue, vor duce, în final, la obținerea eficientă a proteinelor monocelulare pe scară largă, industrială, pentru nutriția animalelor și, după cum se întrevede, și pentru nutriția oamenilor, cel puțin ca supliment proteic, în anumite regimuri dietetice.

ECN 1094/1983, Nitrogen 145/1983

M.L.

Tendințe în producția polietilenei liniare de mică densitate

Condițiile generale economice de pe piața țărilor capitaliste au frînat extinderea fabricației de polietilenă liniară de mică densitate, deși aceasta prezintă o serie de avantaje, în comparație cu sorturile existente de polietilenă. Ca urmare a acestei situații, noile studii de prognoză prevăd că, în producția mondială de polietilenă, noul sortiment (polietilena liniară de mică densitate) va ocupa o pondere de numai 4%, în anul 1985, și, respectiv, 19%, în 1990, față de 2%, cît a ocupat în anul 1980. Această situație se datorește, în principal, existenței unor importante capacități de producție excedentare pentru sorturile existente.

În comparație cu capacitățile mondiale existente pentru producția polietilenelor, estimate, în anul 1983, la circa 17 mil. t, pentru anul 1985, se prevede o creștere a acestora la 18,9 mil. t și la 26,1 mil.t, în 1990, ca urmare a punerii în funcțiune a unor noi capacități de producție, în țările ce dețin importante zăcăminte de gaze și de țiței și, în mod deosebit, în țările Orientului Mijlociu.

În tehnologia de fabricație a polietilenei liniare de mică densitate, s-au realizat unele îmbunătățiri, menite să reducă costurile produsului finit și, în continuare, se așteaptă ca, în următorii ani, noi procedee, mai eficiente, să contribuie la reducerea și mai mare a costurilor.

Recent, compania italiană Enichimica a anunțat realizarea unui nou catalizator pentru obținerea polietilenei liniare de mică densitate.

Noul catalizator, care poate fi folosit și la obținerea polietilenei de înaltă presiune, permite utilizarea 1-butenei, drept comonomer. El a fost realizat prin perfecționarea catalizatorilor de tip Ziegler-Natta, care permit realizarea polimerilor cu randamente ridicate și a fost experimentat în instalația industrială de la Priolo. Conform afirmațiilor companiei, acest nou catalizator se caracterizează printr-o specificitate ridicată și o eficiență sporită, în comparație cu catalizatorii convenționali. În plus, proprietățile mecanice și optice ale polimerului realizat cu ajutorul acestui catalizator sînt similare, sau mai bune, decît cele ale produselor realizate cu ajutorul catalizatorilor uzuali.

La Priolo, unde există patru linii tehnologice de cîte 40 000 t/an polietilenă de înaltă presiune, două linii tehnologice au fost modificate și trecute pe obținerea polietilenei liniare de densitate mică, iar două, dezafectate.
În noile instalații, se pot obține polietilene liniare cu densități variind între 0,910 și 0,935 g/cm³, produsele rezultate avînd o claritate deosebită, datorită, în principal, faptului că procesul de polimerizare a fost inițiat cu ajutorul radicalilor liberi.
Compania vest-germană Uhde asigură, în prezent, pe baza licenței preluate de la compania Du Pont, pentru procedeul Sclairtech de obținere a polietilenei liniare, activitatea de engineering pentru realizarea de noi instalații.
Această licență a fost acordată, anul trecut, și companiei engleze Sin Chem, care construiește, în Ungaria, o instalație de polietilenă liniară de mică densitate, cu o capacitate de producție de 140 000 t/an.
Procedeul Du Pont se caracterizează prin faptul că utilizează în procesul de polimerizare un solvent, copolimerizarea etilenei cu o alfa-olefină decurgînd la presiuni medii, sau joase. Drept comonomer, se utilizează 1-butena sau 1-octena, dar, în prezent, se studiază obținerea de terpolimeri etilenă—butenă—octenă.
O altă caracteristică a procedeului Du Pont este durata redusă de timp de polimerizare, care îi permite, folosind un singur sistem catalitic, să obțină, în 24 de ore, în aceeași instalație, trei sorturi diferite de polimeri. Procedeul este foarte flexibil, permițînd obținerea unor polimeri cu densitate de la sub 0,920, la peste 0,980 g/cm³ cu utilizări din cele mai variate ca polimeri pentru filme, pentru injecții, pentru prelucrare prin extrudere, pentru cabluri etc.
În sfîrșit, o ultimă calitate ce se revendică de către autori pentru acest procedeu este un sistem original de recuperare a căldurii, care este refolosită în proces, reducînd, considerabil, costurile energetice.
Îmbunătățiri tehnologice menite să reducă costurile de fabricație sînt de prevăzut și la fabricația polipropilenei, la care procedeul Spheripol, pus la punct de compania italiană Montedison, asigură, de pe acum, o reducere a costurilor, cu circa 70 dolari/t.

ECN nr. 1096/1983

M.L.

Unele progrese în industria clorosodică

În Japonia, compania Mitsui Toatsu a pus la punct o tehnologie de transformare a celulelor cu diafragmă în celule cu membrane schimbătoare de ioni, cu cheltuieli minime de investiții.
Această tehnologie a fost aplicată la instalația de electroliză de la Nagoya și constă din folosirea unor membrane schimbătoare de ioni, de forma unor saci, cu care se învelesc electrozii.
Prin aceste modificări, consumul de energie electrică se reduce cu 20—40%, conform afirmațiilor companiei, iar cheltuielile de întreținere se reduc la o treime în comparație cu cele realizate la instalațiile convenționale.
Eforturile de reducere a consumului de energie electrică la electroliza soluțiilor de clorură de sodiu se depun pe multiple planuri.
Astfel, compania nord-americană Olin Corporation a pus la punct un sistem de reglare a anozilor în celulele de Nora cu catod de mercur cu ajutorul unui calculator, în timp real, care optimizează, continuu, funcționarea acestora, prin menținerea constantă și, totodată, optimă a distanței dintre electrozi. Compania menționată subliniază că, prin această optimizare, s-a realizat o substanțială reducere a consumului de energie electrică, iar costurile noilor dispozitive de reglare se amortizează rapid, din energia electrică economisită. Alte detalii nu au fost date publicității.
Oricum problema reducerii consumului de energie electrică la fabricarea clorului și a hidroxidului de sodiu constituie una dintre cele mai acute probleme ale industriei chimice, întrucît obținerea clorului la costuri sensibil reduse permite și extinderea, sau cel puțin utilizarea capacităților existente, pentru fabricarea clorurii de vinil și a altor monomeri clorurați.

ECN. nr. 1096/1983

M.L.

Unele tendințe în industria amoniacului

Pentru țările care nu dispun de resurse proprii de hidrocarburi, producția de amoniac a devenit, în ultimii ani, necompetitivă, numeroase instalații fiind dezafectate. Japonia, care a închis, în ultimii trei ani, numeroase instalații de amoniac și care a preconizat, în continuare, reducerea producției de îngrășăminte azotoase pe bază de hidrocarburi, a început, la mijlocul anului 1983 construcția, în orașul Ube, a unei noi instalații de amoniac, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi și a unei instalații de gazeificare a cărbunilor, care să deservească noua instalație de amoniac, folosind procedeul Texaco. Aceste două instalații vor intra în funcțiune la mijlocul acestui an.
Compania Ube afirmă că, prin noua soluție tehnologică adoptată, costul amoniacului se va reduce cu circa 35%, față de cel obținut din hidrocarburi.
Ca urmare a punerii în funcțiune a noii instalații de gazeificare a cărbunilor, instalațiile existente pe aceeași platformă, pentru obținerea gazului de sinteză din hidrocarburi vor fi dezafectate. Amoniacul produs prin intermediul gazeificării cărbunilor va deservi, pe aceeași platformă, instalațiile existente pentru fabricarea fosfaților de amoniu (350 000 t/an), a sulfatului de amoniu cristalizat (40 000 t/an) și a sulfatului de amoniu tehnic (3 000 t/an).
Reducerea, în continuare, a costului amoniacului constituie o preocupare largă în rîndul cercetătorilor de specialitate, care încearcă să rezolve această problemă pe căi din cele mai diferite. Una din acestea, care merită să fie menționată, deși este încă departe de a fi industrializată, este studiată în fază de laborator, la Institutul de Cercetări, din San Antonio, Texas și se bazează pe ideea obținerii amoniacului, cu ajutorul energiei solare.
Din cercetările de laborator efectuate, pînă în prezent, s-a demonstrat că este, aparent, posibilă obținerea amoniacului prin trecerea unui curent de aer umed peste un catalizator, introdus într-un vas expus unui fascicul concentrat de lumină solară. Deși randamentele de obținere a amoniacului prin acest procedeu sînt numai de ordinul a cîțiva milimoli pe oră, Departamentul Energiei, din S.U.A., a încheiat un contract, în valoare de 50 000 dolari, cu institutul de cercetări menționat, pentru continuarea cercetărilor de aplicare a energiei solare, în acest domeniu.
Catalizatorii cercetați în acest procedeu au fost oxizii de fier și de titan, pe suport de zeoliți. Amoniacul rezultat a fost reținut în soluții de acid boric, pentru scopuri analitice. În măsura în care se vor găsi noi catalizatori, care să ducă la obținerea amoniacului cu randamente mai mari, care să permită industrializarea acestuia, absorbția amoniacului se prevede a se realiza în acid sulfuric sau fosforic, pentru obținerea de sulfați sau fosfați de amoniu ce vor fi utilizați în agricultură.
Deși, în momentul de față, datele de care se dispune au un caracter cu totul orientativ, autorii procedeului afirmă că prețul de cost al amoniacului obținut prin acest procedeu va fi destul de redus pentru ca fabricația lui să fie realizată în ferme individuale.

Nitrogen, 145/1983

M.L.

Un nou procedeu de polimerizare

Societatea Du Pont a pus la punct un nou procedeu de polimerizare, care asigură un control excepțional al masei moleculare a polimerului. De asemenea, noul procedeu permite o introducere mai precisă a grupelor de monomeri și asigură un control mai bun al configurației grupelor finale ale polimerului.
Inițial, procedeul, denumit „polimerizare prin transfer de grupă" (GTP), va fi limitat pentru producerea polimerilor acrilici, de exemplu pentru cei utilizați în vopselele de automobile, unde va permite temperaturi mai scăzute de tratare și o emisie de solvent redusă.
Totuși, societatea prevede o dezvoltare a utilizării acestui procedeu și pentru alte produse, în special pentru industria electronică. Acest procedeu utilizează un inițiator special cu o grupă care conține siliciu. Inițiatorul se adaugă la o moleculă de monomer, și simultan, se transferă grupa cu siliciu la celălalt capăt al monomerului. Această treaptă poate fi continuată nedefinit. Polimerul, care dă posibilitatea de a adăuga continuu monomer pînă se dezactivează,

este denumit un „polimer care trăieşte". Întregul proces este catalizat de un ion de bifluorură. Acest procedeu va fi utilizat şi în fotopolimeri, acoperiri dielectrice şi termoplastice.
ECN nr. 1097, sept. 1983, p. 16
L.B.

Un nou vas de fermentare continuă pentru producerea etanolului

Cercetătorii de la Universitatea din Sydney, Australia, au pus la punct un nou vas de fermentare continuă pentru producerea etanolului şi descompunerea anaerobă a efluentului. Prin acest procedeu se poate obţine etanol din sfeclă şi trestie de zahăr la un preţ de 0,56–0,68 dolari/l. Dacă materialul alimentat are o concentraţie de 135 g/l zaharuri fermentabile, se obţine o conversie de 95% în etanol în timp de 3 ore, respectiv o productivitate de 20 g etanol/l/h.
ECN nr. 1095, aug. 1983, p. 16
L.B.

Producerea amoniacului

Un nou procedeu care va reduce preţul de cost al amoniacului a fost pus la punct în Israel. Acest procedeu va avea un consum mai mic de energie şi va produce cu 7–10% mai mult amoniac, avînd o productivitate generală mai mare cu 15% decît procedeele convenţionale. Instalaţiile de amoniac existente vor putea fi reprofilate în vederea utilizării acestui procedeu cu un cost de aproximativ 3–10 mil. dolari, dar perioada de amortizare va fi mai mică de 2 ani.
ECN nr. 1098, sept. 1983, p. 28
L.B.

Procedeul Unipol pentru prepararea polipropilenei

Societatea Union Carbide a pus la punct o nouă variantă a procedeului Unipol pentru prepararea polipropilenei. Noul procedeu este capabil să producă întreaga gamă de polipropilene şi are unele avantaje din punctul de vedere al preţului de cost faţă de celelalte tehnologii avansate. De asemenea cheltuielile de exploatare vor fi mult reduse. Această variantă la procedeului va utiliza un sistem de catalizatori de a doua generaţie, cu activitate mare, care poate fi montat la instalaţiile existente de polipropilenă.
ECN nr. 1102, oct. 1983, p. 16
L.B.

Producerea acidului azotic

Într-o instalaţie de acid azotic, amoniacul este oxidat într-un arzător de amoniac peste o serie de reţele de platină -rodiu, drept catalizator. În timpul producţiei, o parte din cantitatea de platină din reţea se pierde, şi din cauza valorii ei ridicate se urmăreşte recuperarea platinei. Aceasta se realizează prin plasarea unor reţele de recuperare imediat după reţelele de oxidare. Iniţial, reţelele de recuperare a platinei erau fabricate din aliaj de aur şi paladiu. Aurul fiind, însă, foarte costisitor, Societatea Engelhard a studiat posibilitatea de a realiza reţele de recuperare a platinei fără aur. Astfel, s-a trecut la realizarea reţelelor din paladiu pur şi din aliaje cu un conţinut mare de paladiu. Cercetările făcute de Societatea Engelhard au demonstrat că configuraţia fizică a reţelelor este mult mai importantă decît compoziţia aliajului în determinarea eficienţei de recuperare a platinei. Aliajul este cel care permite difuziunea rapidă a platinei în volumul său. Această ultimă observaţie se referă la aliajele cu un conţinut mare de paladiu. În aceste condiţii, viteza generală de recuperare a platinei este limitată de viteza cu care platina difuzează din faza de gaze în vrac la suprafaţa reţelelor de recuperare. Pe baza acestor observaţii, societatea a pus la punct un sistem de recuperare cu transfer de masă, fără aur, care a dat rezultate bune la exploatare. Aceste sisteme se pot utiliza în diferite instalaţii, de la cele care utilizează arzătoare de amoniac cu presiune scăzută la cele care utilizează arzătoare la presiune înaltă, obţinîndu-se un randament de recuperare de pînă la 90%.
Nitrogen nr. 146 noiemb.-dec. 1983 p. 27
L.B

Recuperarea sulfului printr-un sistem în cascadă

Procedeele de recuperare a sulfului Sulfinol şi SCOT în prezent pot fi integrate într-un singur sistem, denumit procedeul în cascadă Sulfinol-SCOT. Procedeul Sulfinol este proiectat pentru a îndepărta compuşii acizi din fluxul de gaze acide, utilizînd un ciclu de absorbţie-regenerare similar cu cel utilizat la tratarea gazelor cu amoniac şi este specific prin aceea că soluţia conţine atît un agent chimic, de obicei diizopropanolamină apoasă, cît şi un solvent fizic, Sulfolanul. Avantajul acestui procedeu este că include posibilitatea unei încărcări mari cu gaze acide a soluţiei, tratarea gazului cu niveluri scăzute de hidrogen sulfurat şi bioxid de sulf şi îndepărtarea şi a altor compuşi cu sulf, cum sînt mercaptanii, sulfura de carbonil şi sulfura de carbon.
Pe de altă parte, procedeul SCOT recuperează sulful din gazele reziduale de la instalaţiile Claus. Toţi compuşii cu sulf din gazele reziduale sînt reduşi catalitic la hidrogen sulfurat, care este apoi selectiv absorbit într-o soluţie apoasă de amine. Soluţia de amine încărcată cu hidrogen sulfurat poate fi apoi uşor regenerată, şi hidrogenul sulfurat eliberat, reciclat la instalaţia Claus.
Prin combinarea celor două procedee în procedeul în cascadă Sulfinol-SCOT se obţine o reducere a cheltuielilor de investiţie şi de exploatare în comparaţie cu cele două procedee separate, datorită următorilor doi factori: 1) consolidarea celor două sisteme într-unul singur nu reduce numai cantitatea de echipament utilizat şi, prin aceasta, spaţiul ocupat, ci permite, totodată, exploatarea mai simplă; 2) integrînd procedeele Sulfinol şi SCOT, cantitatea totală de soluţie de circulare este substanţial redusă.
Sulphur nr. 169 noiemb-dec. 1983 p. 39
L.B.

Procedeul Lo-Cat de tratare a gazelor care conţin hidrogen sulfurat

În multe instalaţii de prelucrare a gazului natural şi de gazeificare a cărbunelui, fluxurile de gaz care conţin hidrogen sulfurat trebuie să fie tratate pentru a scădea conţinutul de hidrogen sulfurat, înainte ca acestea să poată fi utilizate. Diferite procedee sînt disponibile în acest scop, incluzînd procedee de absorbţie fizică, procedee chimice utilizînd solvenţi tip amine (de exemplu dietanolamina) sau carbonat de potasiu şi procedee de conversie directă.
Unul dintre procedeele mult utilizate este procedeul Stretford şi diferitele variante ale sale, în care H_2S este convertit direct în sulf elementar. În general, în procedeul Stretford, fluxul de gaz care conţine H_2S este întîi spălat în contracurent într-un absorber cu o soluţie alcalină de carbonat de sodiu şi bicarbonat de sodiu, care conţin o sare de vanadiu (+5), împreună cu acid antrachinondisulfonic (ADA). Într-o singură treaptă, H_2S este convertit în: sulf elementar de sarea de vanadiu, care ea însăşi este redusă. Soluţia redusă de la absorber este apoi oxidată, şi vanadiul (+4) este adus în starea sa originală de oxidare (+5) într-o reacţie redox cu ADA. Se suflă aer prin soluţie pentru a reoxida ADA, şi se separă sulf elementar prin flotare. Sulful este apoi fie filtrat, fie centrifugat, spălat şi topit, pentru a produce sulf de calitate superioară. S-au obţinut randamente de peste 99% hidrogen sulfurat. Recent, s-a convertit o instalaţie Stretford pentru a utiliza un alt procedeu de conversie directă Lo-Cat (Liquid Oxidation Catalitic). Acesta utilizează o soluţie de catalizator pe bază de fier, pentru a efectua conversia H_2S din fluxul de gaz în sulf elementar.
Cînd se tratează fluxuri de gaze care conţin oxigen, sistemul constă, în special, dintr-un contactor sau un scruber în care fluxul de gaz contaminat curge în contracurent cu un reactiv catalitic. H_2S este oxidat în sulf, care este precipitat şi catalizatorul redus este oxidat de oxigenul din fluxul de gaz şi astfel, este regenerat. Procedeul Lo-Cat poate fi utilizat şi la tratarea fluxurilor de gaze care nu conţin oxigen. În acest caz, este necesar să se utilizeze al doilea vas de contact gaz/lichid, în care reactivul catalitic poate fi reoxidat de o sursă separată de aer sau oxigen. Această treaptă de contact cu aerul este utilizată, de asemenea, pentru a ajuta reactivul catalitic să oxideze H_2S în sulf elementar.
Sulphur nr. 169, noiemb.-dec. 1983, p. 40
L.B.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Uhde Ltd. va construi în Pakistan, la Bela, o instalaţie de cloralcalii, care va produce 40 t/zi clor şi 45 t/zi sodă caustică. Instalaţia reprezintă a treia generaţie de instalaţie de electroliză cu membrană. Ea mai cuprinde unităţi pentru pre- şi postpurificarea saramurii şi dispozitive pentru producerea acidului hipocloric şi a pulberilor de albire şi va intra în funcţiune în anul 1985.

ECN nr. 1091, iul. 1983, p. 26
L.B.

La Baroda, în India, societatea Technimont va construi o a doua instalaţie de polipropilenă, care va avea o capacitate de 25 000 t/an şi va utiliza procedeul de polimerizare cu solvent a lui Montedison/Mitsuri, cu catalizatori de mare productivitate. Investiţia totală pentru acest proiect va fi de aproximativ 80 mil. dolari.

ECN nr. 1092, iul. 1983, p. 17
L.B.

Societatea Ausidet din Italia a anunţat că va începe producerea zeoliţilor sintetici în acest an. Societatea va cheltui aproximativ 2—3 mil. lire pentru a converti instalaţia existentă de acid fosforic de la Crotone pentru a produce zeoliţii ca suspensii în apă. Instalaţia va produce 15 000—20 000 t/an şi va fi în concordanţă cu a doua treaptă de reducere a conţinutului de fosfat din detergenţi la 5%, raportat la fosfor, sau la 20% raportat la tripolifosfatul, de sodiu. Zeoliţii vor fi vînduţi sub denumirea comercială de Vegobond şi sub formă de granule fine şi vor avea avantajul unui schimb înalt de ioni de calciu.

ECN nr. 1092, iul. 1983, p. 17
L.B.

În Australia, societatea CRA va construi un complex petrochimic care va intra în funcţiune în anii 1988/1989.

Produsele principale fabricate de acest complex vor fi: soda caustică şi clor (se va utiliza tehnologia Asahi Chemical), etilenă, diclorură de etilenă şi clorură de vinil monomer. Între timp, societatea CRA a construit o instalaţie-pilot pentru extracţia şi purificarea sulfatului de potasiu şi a sulfatului de magneziu din apa de mare.

ECN nr. 1094, aug. 1983, p. 22
L.B.

Societatea Petrocarbon din Anglia va construi în S.U.A., la Rome, Georgia, o uzină pentru producerea polistirenului expandat. Instalaţia va avea o capacitate de 9 000 t/an, iar produsul obţinut se va utiliza, în special, pentru izolaţii şi ambalaje. Ea va intra în producţie în acest an şi va utiliza procedeul Shell, pentru producerea polistirenului expandat.

ECN nr. 1094, aug. 1983, p. 21
L.B.

Datorită creşterii cererii pe piaţă a peliculelor poliesterice pentru casete video, societatea ICI va investi 35 mil. lire pentru a extinde capacitatea sa de producere a acestor pelicule. Noua instalaţie va fi apabilă să producă 9 000 t/an pelicule poliesterice, care vor fi utilizate pentru benzi magnetice, benzi audio şi video şi, în măsură mai mică, pentru ambalaje. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985. De asemenea, societatea Hoechst va investi 250 mil. DM pentru construirea unei instalaţii la Kalle, Wiesbaden, de producere a peliculelor poliesterice. Peliculele vor avea o mare rezistenţă şi o grosime sub 0,015 mm şi vor fi utilizate tot pentru benzi magnetice, video şi audio.

ECN nr. 1096, aug. 1983, p. 21
L.B.

Societatea Salgema Industrias Quimicas din Brazilia a planificat creşterea capacităţii instalaţiei de etilenă bazată pe alcool de la Maceio, de la 60 000 la 100 000 t/an. Instalaţia va intra în funcţiune peste un an şi va fi cea mai mare instalaţie din lume de fabricare a etilenei din etanol. Se va utiliza procedeul pus la punct de Petrobras, care utilizează calea adiabatică, mai avantajos decît procedeul izotermic. Conversia etanolului în etilenă este de peste 98%, în comparaţie cu 93%, la alte instalaţii. Procentul produselor auxiliare (olefine cu masă moleculară mare) este redus de la 4,5 la 0,5—0,8%.

ECN nr. 1096, aug. 1983, p. 22
L. B.

În S.U.A., la Atlas Point, societatea ICI a planificat construcţia unor noi instalaţii pentru producerea polimerilor polieteretercetone (PEEK) şi polietersulfone, care vor avea o capacitate de 100—200 t/an PEEK şi, de asemenea, vor fi capabile să producă PES. Polimerii obţinuţi se vor utiliza în industria electronică, chimică, aerospatială şi în medicină.

ECN, nr. 1096, aug. 1983, p. 22
L.B.

În Libia, la Sirte, este în curs de construire un complex mare de îngrăşăminte, care, datorită complexităţii lui, va intra în producţie abia în anul 1988. Complexul cuprinde două instalaţii de amoniac, cu o capacitate de 1 350 t/zi, o instalaţie de uree, cu o capacitate de 1 740 t/zi, o instalaţie de sulfat de amoniu, cu o capacitate de 300 t/zi, două instalaţii de îngrăşăminte NPK, cu o capacitate de 500 t/zi şi o instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 500 t/zi.

Fert. Int. nr. 171, sept. 1983, p.1
L.B.

În Pakistan, la Karachi, Societatea Pan Islamic Co., va construi un complex de îngrăşăminte fosfatice în valoare de 400 mil. dolari. Complexul va cuprinde o instalaţie de 825 000 t/an fosfat diamoniacal, o instalaţie de acid fosforic şi o instalaţie de acid sulfuric. Se estimează că vor fi necesare 1 048 000 t/an acid sulfuric pentru fabricarea fosfatului diamoniacal, care va fi destinat, în special, exportului. Complexul va intra în funcţiune în anul 1986.

Sulphur nr. 168, sept.-oct. 1983, p. 18
L.B.

Societatea The Fertilizer Corporation of India a furnizat Ministerului pentru Produse Chimice şi Îngrăşăminte, planuri detaliate pentru construirea unei instalaţii de acid sulfuric, cu o capacitate de 290 400 t/an. Instalaţia va costa aproximativ 15 mil. dolari şi va utiliza ca materie primă sulf importat. De asemenea, Societatea Pyrites Phosphates and Chemicals Ltd. din India va construi o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 330 000 t/an, care va utiliza minereu de la Saladipura, cu un conţinut de sulf de 40%. Acest proiect va costa aproximativ 100 mil. dolari.

Sulphur nr. 168, sept.-oct. 1983. p. 18
L.B.

In Egipt, la Alexandria, Societatea Egyptian Petrochemical Company (EPC) va construi un terminal de etilenă care va fi folosită la instalaţia de clorură de vinil monomer, în construcţie, avînd o capacitate de 100 000 t/an. De asemenea, la Alexandria se va construi o instalaţie de polipropilenă, cu o capacitate de 40 000—50 000 t/an şi sînt în curs de construcţie o instalaţie de PVC, cu o capacitate de 80 000 t/an, şi una de clor, cu o capacitate de 60 000 t/an.

ECN nr. 1097. sept. 1983, p. 26
L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Exportul de îngrășăminte cu azot al Uniunii Sovietice a crescut continuu, în ultimii ani, ca urmare a punerii în funcțiune a numeroase noi instalații. Astfel, numai în anul 1982, exportul de îngrășăminte azotoase a crescut cu circa 20%, atingînd 4076 mii t îngrășăminte, față de 3401 mii t, în 1981, și față de 2866 mii t, în anul 1980.

Ponderea cea mai mare în exportul de îngrășăminte cu azot al Uniunii Sovietice o are ureea, la care exportul din anul 1982 a atins 2727 mii t, față de 2168 mii t, în 1981, și de 1634 mii t, în anul 1980. Locul al doilea este ocupat de sulfatul de amoniu al cărui volum de export a atins, în anul 1982, 1087 mii t, iar locul al treilea de azotatul de amoniu, al cărui volum de export a atins 262 mii t, în același an. Cele mai mari țări importatoare de uree din Uniunea Sovietică au fost Ungaria, Iranul, Vietnamul, Singapore și Cuba.

Exportul de sulfat de amoniu s-a realizat, în principal, în Cuba, Vietnam, Egipt, Iran, Turcia, Iugoslavia și Tailanda. În ceea ce privește azotatul de amoniu, acesta a fost exportat, cu precădere, în Ungaria.

R. P. Chineză

În China, în cadrul măsurilor de extindere a exploatărilor de materii necesare industriei chimice, în Yunfu, cea mai mare mină pentru exploatare a piritei își mărește capacitatea de producție la 3 mil.t/an, pînă în anul 1985. Pirita ce se extrage din această mină are un conținut ridicat de sulf (33%). În paralel cu extinderea capacității de producție, se extinde și capacitatea de transport feroviar, pentru asigurarea transportului minereurilor în centrele de consum. În cadrul acelorași măsuri, se prevede și începerea exploatării unor noi importante zăcăminte de clorură de potasiu, ale căror capacități de producție vor depăși, înainte de sfîrșitul acestui deceniu, un milion t/an.

În cadrul măsurilor de modernizare a tehnologiilor existente, pentru reducerea consumurilor energetice, în anul 1985 va fi pusă în funcțiune, la Lanzhu, prima instalație de electroliză a sării cu ajutorul membranelor schimbătoare de ioni, în colaborare cu compania japoneză Asahi Chemical, prin transformarea unei instalații de electroliză existente, echipate cu celule cu catod de mercur. Pe măsura obținerii rezultatelor scontate, această acțiune de modernizare a instalațiilor de electroliză se va extinde asupra tuturor instalațiilor.

Pe linia dezvoltării biotehnologiei, în anul 1983, s-a încheiat un contract de colaborare între institutul de cercetări din Sanghai și compania de cercetare nord-americană, Biotech Research, pentru dezvoltarea, în China, a producției de anticorpi monoclonali, necesari atît în diagnostice, cît și în scopuri terapeutice.

★

Industria de prelucrare a țițeiului cunoaște, în China, o dezvoltare rapidă, corelată cu creșterea producției de țiței și gaze naturale. Producția de țiței a Chinei a atins, în anul 1982, 102 mil. t, iar cea de gaze naturale 10,8 mrd. m^3. Exportul de țiței brut și de produse petroliere a atins, în anul 1982, 20 mil. t, produsele exportate fiind vîndute în 40 de țări. Printre produsele exportate, figurează benzina, motorina, parafina și cocsul de petrol. Principalii importatori de produse petroliere din China sînt R. F. Germania, Franța, Elveția, Danemarca, Tailanda, Malaezia, Egiptul, Siria, Nepalul, Pakistanul, Spania, Japonia și S.U.A.

În ultimii ani, în China, se desfășoară o amplă acțiune de modernizare a rafinăriilor existente și de construcții de noi capacități de prelucrare. În paralel, s-au extins și rețelele de transport a produselor petroliere și a gazului, cu peste 10 000 km.

În colaborare cu o serie de companii străine de specialitate, sînt în curs de montaj și punere în funcțiune numeroase platforme marine, menite să extragă țițeiul din zăcămintele submarine.

★

Pentru dezvoltarea economiei chineze și asigurarea acesteia cu resursele energetice necesare, în China, s-a întocmit un program de dezvoltare de lungă durată, pentru exploatarea cărbunilor.

Conform prevederilor acestui program, producția de cărbune a Chinei, care a atins, în anul 1982, 644 mil.t, urmează să crească cu 2,6% anual, pînă în anul 1990, și cu 4,1% anual, în perioada 1990—2000, astfel ca, la sfîrșitul acestui secol, producția anuală de cărbune a Chinei să atingă 1,3 mrd. t. În vederea realizării acestui program, în prezent, se amenajează deschiderile subterane a 17 noi zăcăminte de cărbuni, în care exploatarea se va face cu cele mai moderne mijloace posibile, pentru asigurarea unei productivități maxime și a unor costuri minime ale cărbunelui extras, precum și organizarea deschiderii unor noi cariere de cărbuni, echipate, de asemenea, cu utilaje de mare productivitate. Aceste noi exploatări vor spori capacitatea de extracție a cărbunilor, în China, cu 130 000 000 t/an.

În ceea ce privește extracția de petrol, aceasta a atins, în anul 1982, 102 mil. t. Aceasta se prevede de asemenea, a spori, atît pentru prelucrarea internă a țițeiului, pe linia petrochimică, cît și pentru export. China exportă anual, în Japonia, conform unui contract încheiat cu aceasta, în anul 1982, circa 8 mil.t țiței, pînă în anul 1986.

M. L.

★

În China, industria de fibre chimice cunoaște, în ultimii ani, o puternică dezvoltare. În perioada 1981—1983, producția de fire și fibre artificiale a crescut, de la 185 000 t, la 230 000 t, iar cea de fire și fibre sintetice a crescut, de la 323 800 t, la 550 000 t. Dintre acestea, producția de fibre poliesterice, care ocupă un loc important, a atins 300 000 t.

În prezent, sînt în curs de construcție și montaj numeroase alte instalații noi, care, la punerea în funcțiune, vor asigura Chinei o capacitate totală de producție de fire și fibre sintetice de 970 000 t/an.

Cea mai mare uzină de fibre sintetice pusă în funcțiune, în anul 1979, este amplasată la Shanghai și dispune de o capacitate de producție de 102 000 t/an.

În paralel cu dezvoltarea producției de fibre sintetice, se dezvoltă și producția de fibre de sticlă, pentru care s-au construit trei noi instalații, și anume, două la Shanghai și una la Tentsin.

★

În China, în prezent, se desfășoară o amplă acțiune de modernizare a industriei de concentrate furajere pentru creșterea animalelor și a păsărilor. În cadrul acestei acțiuni, se construiesc numeroase întreprinderi dotate cu tehnologii și utilaje moderne pentru asigurarea unor produse de calitate superioară. Astfel, numai în capitala Chinei, la Beijing, se construiesc 15 noi instalații de produse furajere, avînd fiecare o capacitate de producție de 5000—20 000 t/an. Prin punerea lor în funcțiune, capacitatea de producție a instalațiilor de concentrate furajere de la Beijing va spori, de la 130 000 t/an, la 290 000 t/an.

În întreaga Chină, conform programului, vor funcționa circa 2600 instalații pentru producerea de concentrate furajere, cu o producție totală de circa 4,2 mil.t/an producție, ce va duce la sporirea producției de carne și păsări.

R.P. Polonă

Institutul de Chimie Industrială din Varşovia a pus la punct un nou procedeu de eliminare a fenolilor din apele reziduale rezultate din cocserii. Noul procedeu constă din extracţla fenolilor din apele reziduale, cu ajutorul unui amestec de eteri, în care, eterul metilaurilic este produsul principal. După filtrarea şi separarea gudroanelor, apele reziduale sînt supuse extracţiei, iar extrasul este distilat.

Dacă apele reziduale nu sînt puternic acide, randamentul de extracţie a fenolilor cu ajutorul acestui procedeu poate atinge 99%, aşa încît procedeul de purificare a apelor reziduale fenolice cu ajutorul eterilor poate fi aplicat şi în alte situaţii. Apele astfel epurate au un conţinut de fenoli reziduali de 20—50 mg/l, iar pierderile totale de eter nu depăşesc 0,2 kg/m³ de apă supusă epurării.

Procedeul descris este aplicat într-o instalaţie care recuperează circa 350 t fenoli pe an.

★

Institutul de chimie minerală de la Gliwice, din Polonia, a pus la punct un nou procedeu continuu de fabricarea pirosulfitului de sodiu, care permite obţinerea acestuia cu randamente mai bune şi la o puritate mai mare decît procedeele convenţionale, folosite pînă acum. Conţinutul în bioxd de sulf al pirosulfitului de sodiu obţinut prin acest procedeu depăşeşte 65%, iar granulaţia produsului este mult mai fină. Noul procedeu se caracterizează prin utilizarea unei coloane cu patru compartimente, care asigură un randament de conversie a bioxidului de sulf de peste 96% şi un gaz rezidual, cu sub 1% vol. bioxid de sulf.

★

În cadrul Institutului de Chimie Industrială din Varşovia s-a realizat un nou granulator în pat fluidizat, destinat condiţionării detergenţilor, granulării de răşini sintetice uşor fuzibile, uscării pulberilor şi granulării acestora. Principala caracteristică a acestui granulator este realizarea unor granule cu un grad ridicat de uniformitate, 95% din granule avînd diametrul sub 0,5 mm. Noul granulator funcţionează pe principiul pulverizării componentelor lichide pe suprafaţa unor pulberi solide, ce se menţin în suspensie, într-un pat fluidizat. Variaţia mărimii granulelor, în funcţie de necesităţi, se realizează prin variaţia vitezei curentului de aer care menţine patul fluidizat.

R.F.S. Iugoslavia

În anul acesta, în Subotica, în Iugoslavia, va fi pus în funcţiune un nou complex pentru producerea de îngrăşăminte chimice, care va produce 75 000 t/a N, sub formă de azotat de calciu şi amoniu, precum şi o instalaţie de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de producţie de 345 000 t/an. Aceste instalaţii au fost construite cu concursul firmei Krebs, folosind procedeele companiei Stamicarbon. Pentru deservirea acestor instalaţii cu acizii necesari, pe aceeaşi platformă au fost construite, în paralel, o instalaţie de acid azotic, cu o capacitate de producţie de 231 000 t/an, precum şi o instalaţie de acid fosforic, cu o capacitate de producţie de 175 000 t/an P_2O_5.

★

La sfîrşitul anului 1983 a fost pusă în funcţiune, la Kutina, în Iugoslavia, o nouă instalaţie de acid fosforic, cu o capacitate de producţie de 160 000 t/an, precum şi două instalaţii de îngrăşăminte cu azot, cu o capacitate totală de producţie de 173 000 t/an şi o instalaţie de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de producţie de 495 000 t/an. Tot în anul trecut, pe aceeaşi platformă, s-au mai pus în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric de 495 000 t/an, o instalaţie de amoniac, ce deserveşte o instalaţie de fosfat monoamonic, de 530 000 t/an, precum şi instalaţia de fosfat monoamonic. Ca urmare a acestor dezvoltări, platforma industrială de la Kutina acoperă circa 40% din necesarul intern de îngrăşăminte al Iugoslaviei, care şi-a extins, în ultimii ani, în mod continuu, consumul de îngrăşăminte chimice.

R.S. Cehoslovacă

În Cehoslovacia, producţia de îngrăşăminte cu azot a crescut în anul 1982, cu 7,5%, atingînd 656 000 t N. Printre îngrăşămintele cu azot, azotatul de calciu şi amoniu acoperă primul loc, producţia crescînd de la 161 000 t N, în 1981, la 175 000 t, N, în 1982. Producţia de uree a crescut cu 18%, atingînd, în anul 1982, 139 000 t N, din care circa 90 000 t N a fost exportată, faţă de 71 000 t N, exportat în 1981. Majoritatea ureei exportate a fost destinată, în 1982, Iugoslaviei (25 000 t N), S.U.A. (14 000 t N), R. D Germană (11 000 t N), Austriei (10 000 t N) şi R. F. Germaniei (10 000 t N).

În anul 1982, Cehoslovacia a importat din Uniunea Sovietică 105 000 t N, sub formă de azotat de amoniu. În ceea ce priveşte importul de amoniac, acesta a scăzut, de la 69 000 t N, în 1981, la 62 000 t N, în anul 1982. Majoritatea amoniacului a fost importat din Uniunea Sovietică, mici importuri, de completare, realizîndu-se din Ungaria R. D. Germană şi Austria.

Consumul de îngrăşăminte azotoase al Cehoslovaciei a crescut, de la 615 000 t N, în anul 1981, la 646 000 t N, în anul 1982.

Cuba

Pe linia valorificării integrale a materiilor prime şi a subproduselor rezultate din valorificarea acestora, în Cuba, se construiesc instalaţii pentru valorificarea deşeurilor rezultate de la fabricarea zahărului din trestie. Acestea pot fi folosite atît pe linia utilizării celulozei, cît şi pe linia fermentaţiei, la alcool etilic. Dintr-o tonă de deşeuri, rezultă 62,5 kg hîrtie de ziar. Pe baza cercetărilor efectuate în anul 1981, a fost pusă în funcţiune la fabrica de zahăr Pablo Norega o instalaţie pentru fabricarea hîrtiei de ziar din deşeuri, cu o capacitate de producţie de 34 t/oră, cu concursul unor firme de specialitate, din Finlanda, Canada, Uniunea Sovietică şi Cehoslovacia. La fabrica de zahăr Urugua, s-a pus în funcţiune un combinat pentru fabricarea celulozei şi a hîrtiei, cu o capacitate de producţie de 200 t/zi celuloză şi 200 t/zi hîrtie, de calitate superioară. Conform prevederilor, pînă la sfîrşitul actualului deceniu, se prevede construirea unui al doilea combinat de hîrtie şi celuloză.

În deceniul trecut, s-a dezvoltat, în Cuba, şi producţia de plăci din fibre de celuloză, rezultate tot prin valorificarea deşeurilor rezultate de la fabricarea zahărului din sfeclă, construindu-se, în acest scop, trei instalaţii noi, care dispun de o capacitate totală de producţie de 132 000 t/an plan. În prezent, se mai construieşte o astfel de instalaţie, pentru creşterea, în continuare, a capacităţilor de producţie.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Un studiu cu privire la reacţia de redistribuire a tetrametilstaniului cu diclorura de dimetilstaniu, în diferiţi solvenţi aprotici. În cursul studiului unor spectre ^1H-RMN şi $^{119}Sn-RMN$, la unii compuşi organo-stanici, autorii au observat influenţa puternică a solventului asupra parametrilor RMN ai multor compuşi organo-stanici. În studiul prezent, ei au examinat reacţia:

$$Me_4Sn + Me_2SnCl_2 \xrightarrow{\text{solvent}} 2Me_3SnCl$$

în opt solvenţi aprotici, folosind în acest scop tehnica ^1H-RMN. După rezultatele obţinute, reacţia este de ordinul doi. Logaritmul constantei de viteză a reacţiei în soluţii echimolare este proporţional cu constanta dielectrică a solvenţilor şi scade în linie dreaptă. Se observă şi o oarecare relaţie între vitezele de reacţie şi valorile $^2J(Sn-H)$, care ar fi măsuri pentru capacitatea de coordinare a solvenţilor. Viteza este totdeauna paralelă cu valorile Kosover Z. Reacţia are o entropie de activare puternic negativă. Se consideră că reacţia are loc printr-o stare de tranziţie de patru centre.

YAMASHITA, Y., SAITO, K., YOSHINO, A. şi TAKAHASHI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 9, sept. 1983, p. 2555—2558.

E.B.

Extracţia sinergistică cu solvent a unor complecşi de eteri—coroană cu picraţi de metale alcaline cu ajutorul unor solvenţi neutri, donori. Pînă în prezent există numai puţine date cantitative cu privire la studiul extracţiei sinergistice cu solvent în cazul eterilor-coroană. În prezentul studiu a fost investigată extracţia cu solvent a picraţilor de rubidiu şi de cesiu, la 25°C, cu amestecuri de eter-coroană şi tributilfosfat (TBP) sau oxid de trioctilfosfină (TOPO) în benzen. Au fost determinate compoziţiile complecşilor formaţi şi au fost calculate constantele de formare a aducţiilor în benzen. Eterii-coroană folosiţi în studiu au fost 12-coroană-4 (12C4), 15-coroană-5 (15C5) şi benzo-15-coroană-5 (B15C5). Compoziţia stoichiometrică a oricărui complex extras s-a dovedit a fi: ion de metal alcalin: eter-coroană: TBP (sau TOPO): ion picrat în raport de 1:1:1:1. Deoarece TOPO formează aducţi mai stabili decît TBP, el a fost preferat pentru obţinerea unei extractibilităţi mai mari pentru ionii de metale alcaline, în comparaţie cu TBP. Atît pentru TBP, cît şi pentru TOPO, valorile constantelor de formare a complecşilor se găsesc în ordinea: B15C5 > 12C4 > 15C5, pentru Rb^+, şi 12C4 > B15C5 > 15C5, pentru C_s^+. Reiese că densitatea de electroni în cavitatea eterilor-coroană este unul din factorii cei mai importanţi pentru determinarea stabilităţilor aducţilor de TBP şi TOPO.

TAKEDA, Y. Bull. Chim. Soc. Jpn., **56**, nr. 9, sept. 1983, p. 2589—2590.

E.B.

Prepararea sistemelor solide multicomponente prin descompunere termică de pulverizat. Compararea eficacităţii metodei cu alte tehnici în cîteva reacţii de formare de spineli MAl_2O_4, MFe_2O_4. Autorii au preparat sisteme de oxizi dicomponenţi de tip spinel prin descompunerea termică a soluţiilor corespunzătoare de azotaţi, după patru metode: descompunere termică de pulverizat, descompunere termică de picături, evaporare şi precipitare inversă. Probele au fost tratate termic la 500, iar apoi la 1000°C. Analiza fazică prin difracţie de raze X a pus în evidenţă spineli puri şi bine cristalizaţi, chiar la 1000°C, în cazul descompunerii termice de pulverizat. Celelalte metode de preparare au dus fie la un spinel mai puţin cristalizat, fie la o compoziţie fazică eterogenă, unde faza de spinel era impurificată de oxizii componenţi. Rezultatele au fost interpretate admiţîndu-se că metodele de preparare diferite fac posibilă, în grade diferite, formarea unor sisteme de oxizi, în care componenţii sînt repartizaţi în mod uniform chiar la nivel atomic.

JÓVÉR, B., JUHÁSZ, J., SZABÓ, Z. G. şi MENCZEL, Gy., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 10, oct. 1983, p. 450—453.

A.W.

Proprietăţile hidrofobe ale alcoolilor graşi superiori. Pe baza rezultatelor sale anterioare, cromatografice cît şi spectroscopice, autorul studiază proprietăţile hidrofobe ale unor alcooli graşi. Diferenţele obţinute între proprietăţile acestor substanţe sînt interpretate teoretic. Rezultatele precedente privind acizii graşi superiori şi esterii lor, împreună cu studiile actuale, permit o discuţie cuprinzătoare a proprietăţilor hidrofobe ale compuşilor organici.

SLIWIOK, J., Fette Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 10, oct. 1983, p. 402—404.

A.W.

Utilizarea termodinamicii continue la echilibrul de evaporare. Metoda termodinamicii continue este utilizată la echilibrul de evaporare al unui sistem compus dintr-un mare număr de specii moleculare foarte asemănătoare. Speciile moleculare sînt caracterizate printr-o variabilă continuă τ (temperatura de fierbere). Astfel devine posibil să se diferenţieze, să se integreze sau să se dezvolte în serie, în funcţie de această variabilă. În modul acesta se pot obţine în multe cazuri formule închise, în timp ce obişnuita teorie discontinuă trebuie să se oprească la sume, ce urmează a fi calculate numeric. Tratarea poate fi generalizată pentru cazul cînd în amestec este prezentă o a doua asociaţie de specii moleculare foarte asemănătoare. În acest caz, fiecare asociaţie de specii moleculare asemănătoare este tratată continuu, în timp ce amestecul celor două asociaţii este descris discontinuu. Hidrocarburile alifatice şi aromatice dintr-o fracţiune de ţiţei pot fi descrise în modul acesta prin funcţii de repartiţie separate.

RÄTZSCH, M. T. şi KEHLEN, H., Z. Chem., **23**, nr. 11, noiem. 1983, p. 389—394.

A.W.

Utilizarea teoriei radiative a transferului la controlul culorii şi determinarea culorii. Autorii prezintă soluţii generale şi unele soluţii aproximative ale teoriei radiative de transfer. Avantajele acestor ecuaţii faţă de ecuaţiile clasice Kubelka-Munk constau în descrierea mai exactă a dependenţei absorbţiei şi a coeficientului de dispersie de concentraţia substanţei colorante şi în valabilitatea mai bună a aditivităţii pentru substratul textil. Acest lucru este foarte important pentru controlul spectrofotometric de culoare şi calculele de reţete. Sînt date forme concrete de funcţii de faze şi constante de suprafaţă pentru aplicaţii practice.

TUREK, K. şi RUZICKA, V., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 10 oct. 1983, p. 407—410.

A.W.

Studii asupra constantelor de stabilitate a complecşilor unor ioni de metale bivalenţi cu derivaţi ai β-naftolului. S-au efectuat studii potenţiometrice asupra complecşilor de Cu^{2+}, Ni^{2+}. S-au determinat constantele de disociere a reactanţilor şi constantele de formare a chelaţilor metalici prin metoda Bjerrum, la $30 \pm 0{,}1$°C şi la tăria ionică de 0,1 M în mediu de dioxan—apă 75:25. S-a constatat că valorile log k ale diferiţilor complecşi metal—ligand variază liniar cu valorile pk ale reactanţilor, conform ecuaţiei date de Bjerrum: $\log k = a\,pK + b$. S-au determinat spectrele în IR ale bazelor Schiff şi ale chelaţilor lor metalici cu Ni şi Cu în scopul de a compara deplasarea de frecvenţă a liganzilor liberi şi a chelaţilor lor metalici.

MAYADEO, M. S. şi SALAYE. N. V., J. Indian, Chem. Soc., **60**, nr. 5, mai 1983, p. 442—444.

T.S.

Termodinamica dioxizilor de carbon şi sulf în soluţii apoase. S-au utilizat un microcalorimetru şi un densitometru cu tub vibrator pentru a obţine capacităţile calorice molare aparente şi volumele soluţiilor apoase de $NaHCO_3$ şi $KHSO_3$ de la 0,1 la 1,0 mol/kg, CO_2 de la 0,01 la 0,1 mol/kg şi SO_2 de la 0,045 la 2,0 mol/kg. Contribuţia relaxării chimice asupra valorilor experimentale ale capacităţilor calorice ale SO_2 apos necesită o atenţie specială şi conduce la obţinerea unei ecuaţii noi pentru calcularea acestui efect. S-au obţinut valorile standard ale capacităţilor calorice şi volumele CO_2, SO_2, HCO_3^- şi HSO_3^- în soluţii

apoase, plecînd de la proprietăţile molare aparente, prin extrapolare la diluţie infinită. Combinarea acestor rezultate cu alte date termodinamice din literatură conduce la evaluarea lui log K, constanta de echilibru pentru prima neutralizare a CO_2 şi SO_2 la temperaturi înalte.

BARBERO, J. A., HEPLER, L. G şi McCURDY, K. G., Can. J. Chem., 61, nr. 11, noiem. 1983, p. 2509—2519.

T.S.

Anomaliile înregistrate la electroliza acizilor şi bazelor tari. Cînd o soluţie de acid tare este supusă electrolizei cu electrozi de platină, curentul scade treptat cu timpul, atingînd o valoare limită (aproape 1 mA la 230 V), după un anumit timp. Supuse electrolizei la această valoare a curentului, soluţiile de acid tare de concentraţie 10^{-3} N prezintă o comportare care nu urmează legile lui Faraday, caracterizată printr-un puternic deficit în degajarea produselor gazoase şi preferinţă pentru catod; cînd concentraţia este mărită la 10^{-2} N, abaterile de la legile electrolizei sînt mai mici. Soluţiile de baze tari se comportă la electroliză similar cu acizii tari. Electroliza unui sistem care are acid 10^{-3} N la anod şi bază 10^{-3} N la catod se abate mult de la legile lui Faraday, în timp ce sistemul care conţine acid 10^{-2} N la anod sau bază 10^{-2} N la catod şi apă la celălalt electrod le urmează întrutotul. Cele constante indică faptul că la apariţia anomaliilor la electroliză trebuie să contribuie mutual condiţiile de lucru de la ambii electrozi.

GHOSH, S. J., Indian Chem. Soc., 60, nr. 5, mai 1983, p. 473—474.

T.S.

Studiul spectroscopic şi electrochimic al izomeriei complecşilor Fe(II) cu benzotriazol. Benzotriazolul este un ligand interesant pentru ionii metalelor de tranziţie, prezentînd o eficienţă remarcabilă ca inhibitor de coroziune, mai ales pentru cupru şi aliajele sale. Acţiunea protectoare a fost pusă pe seama unui film compact de complex al metalului cu benzotriazol, produs pe suprafaţa metalului sau al oxidului metalic. Lucrarea prezintă un studiu asupra chimiei complecşilor pentacianoferatului(II) cu benzotriazol, în soluţie apoasă. Ionul $Fe(CN)_3^{3-}$ poate coordina numai un ligand adiţional, formînd complecşi stabili cu bazele aromatice. În prezenţa unui exces de benzotriazol, pot rezulta doi complecşi izomerici de pentacianoferaţi(II). în echilibru, în funcţie de constantele lor de stabilitate relativă, Caracterizarea izomerului din sistemul pentacianoferat(II)-benzotriazol constitue subiectul acestui articol.

TOMA, H. E., GIESBRECHT, E. şi ROJAS, R.L.E., Can. J. Chem., 61, nr. 11, noiem. 1983, p. 2520—2525.

T.S.

Studii asupra anomaliilor la electroliză. Electroliza soluţiilor apoase ale diferiţilor electroliţi relevă: 1) apariţia unei comportări care nu urmează legile lui Faraday este un fenomen general pentru toţi electroliţii în cazul cînd densitatea de curent şi/sau concentraţia sînt scăzute; comportarea tinde să devină conformă cu legile ce guvernează electroliza la concentraţii mai mari, pragul de concentraţie depinzînd de natura electrolitului. 2) dintre diferitele săruri organice şi anorganice ale metalelor alcaline, sulfaţii prezintă cele mai mari anomalii, la extremă fiind sulfatul de sodiu. 3) în cazul sulfaţilor metalelor grele, electroliza determină depunerea metalului la catod; 4) un oxidant şi un reducător servesc ca depolarizatori la catod şi, respectiv, la anod, şi degajarea de gaz la electrodul ce conţine depolarizant este suprimată, volumul de gaz la celălalt electrod fiind aproape conform cu legea lui Faraday.

PALIT, S. R. şi GHOSH, S., J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 5., mai 1983. p. 468—472.

T.S,

Sisteme de iniţiatori pentru fotopolimerizări cationice. Dată fiind noutatea domeniului fotopolimerizării cationice, evaluări definitive nu sînt încă posibile. În principiu, fotopolimerizări cationice pot fi utilizate şi acolo unde erau utilizate iniţial procedee radicalice (poligrafie, microelectronică, înregistrarea de imagini, obţinerea de acoperiri superficiale). Deosebit de promiţătoare par procedeele pentru obţinerea de acoperiri de suprafaţă, la care sistemele fotopolimere necesită numai o jumătate pînă la o zecime din consumul de energie al materialelor termice convenţionale, iar în afară de aceasta nu duc la poluarea mediului ambiant prin solvenţi. Fotopolimerizarea cationică poate fi aplicată direct la răşinile epoxidice, care la scară mondială se produc în cantităţi de peste 50 mil. kg anual. Sistemele fotopolimere cationice posedă avantajul de a da acoperiri aderente, incolore şi nelipicioase, care pot fi realizate prin polimerizarea radicalică numai cu mari cheltuieli (atmosferă lipsită de O_2, adaosuri etc). Punctele slabe ale variantelor de fotopolimerizare cationică sînt la ora actuală fotoiniţiatorii. Aceasta se referă în special la sensibilitatea lor spectrală redusă în domeniul emisiunilor principale ale surselor de radiaţii disponibile. Încercările de stabilizare au dus pînă în prezent numai la succese limitate sau au înrăutăţit stabilitatea termică a materialelor obţinute. În acest context trebuie privite şi eforturile de combinare cu fotopolimerizarea radicalică, aflate actualmente în faza cercetărilor fundamentale.

BAUMANN, H., TIMPE, H.—J. şi BÖTTCHER, H., Z. Chem., 23, nr. 11. noiem. 1983, p. 394—402.

A.W.

Studiul cinetic al formării accelerate cu H_2O_2 a *o*-nitrofenolului din *o*-dinitrobenzen. La 30°C, într-un amestec dioxan—apă 50% v/v, reacţia *o*-dinitrobenzenului cu ionul hidroxid, care conduce la anionul *o*-nitrofenoxid, este foarte lentă dar ea poate fi accelerată prin adăugarea de H_2O_2. Deoarece fenoxidul obţinut absoarbe puternic în vizibil, analiza cinetică standard a datelor spectrale nu dă rezultate nici pentru reacţiile fără peroxizi, nici pentru cele accelerate. O examinare atentă a probelor spectrale relevă că în reacţia accelerată de peroxid se formează mai întîi un intermediar destul de stabil, astfel încît reacţia globală este, în fapt, o secvenţă în două etape şi s-a constatat că cele două constante depind de $[H_2O_2]$. Se discută diverse structuri posibile pentru intermediar, cu preferinţă pentru anionul radicalic.

HELLER, R. A., FEWSTER, M. şi LAMBERT, T., Can. J. Chem., 61, nr. 11, noiemb. 1983, p. 2455—2460. T.S.

Influenţa adaosurilor de propenă şi izobutenă asupra cracării propanului. S-a cercetat influenţa adaosurilor concomitente de propenă (1,5%) şi izobutenă (1,5%) asupra cineticii şi compoziţiei produselor rezultate din cracarea termică a propanului la 540—640°C, în sistem static, la presiunea iniţială de 12,5 10^3 Pa şi la o durată de descompunere de cinci minute. La temperaturi suficient de ridicate (600°C) se constată trecerea influenţei adaosurilor de la o acţiune inhibitoare la una acceleratoare asupra desfăşurării reacţiei. Au fost trasate curbele cinetice ale procesului de cracare a propanului în funcţie de valorile adaosurilor şi de timpul de reacţie.

KARNAUHOVA, L. I., STEPUHOVICI, A. D. şi DUDINA, I. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Himi Him. Tehnol, 26, nr. 11, noiemb. 1983, p. 1302—1305.

G.G,

Procesul fenol-acetonă. Reacţiile acetonei în mediul descompunerii catalitice a hidroperoxidului de cumen de calitate tehnică. În condiţiile acide în care are loc descompunerea hidroperoxidului de cumen pentru a se produce fenol şi acetonă, mai au loc şi reacţii secundare conducînd la subproduse care se dizolvă în hidroxidul de cumen tehnic. Unele din aceste produse consumă fenol pentru formarea lor, micşorînd astfel randamentul în acesta. Chiar acetona poate fi supusă unor reacţii catalitice conducînd la subproduse, dintre care unele sînt de autocondensare. Autorii au cercetat reacţiile care se produc în mediul descompunerii catalitice a hidroperoxidului de cumen tehnic, în domeniul de temperaturi 60—100°C. Produsele de autocondensare rezultate în aceste condiţii sînt diacetonalcoolul şi două forme izomere de oxid de mezitil. Schema reacţiei poate fi reprezentată în mod simplificat:

$$2 \text{ acetonă} \xrightarrow{K_1} \text{diacetonalcool} \underset{K_2}{\overset{K_{-2}}{\rightleftharpoons}} \text{oxid de mezitil} + H_2O$$

în care etapa determinantă de viteză este formarea diacetonalcoolului. Constantele de viteză au fost obținute prin metoda de optimizare pentru cercetarea coeficienților unei regresii neliniare. Pentru domeniul de temperaturi studiat, ele sînt în concordanță cu legea lui Arrhenius. Energia de activare a fost evaluată ca fiind $E_1 = 18{,}5$ kcal/mol. Constantele cinetice au fost corelate cu condițiile de reacție și concentrațiile de catalizator prin expresie:

$$K_i = \alpha_i [H_2SO_4]^{\beta_i} \cdot 10^{\gamma_i H_2O + \delta_i PhOH} \cdot e^{\frac{-E_i}{RT}}$$

În aceste condiții, acetona reacționează foarte puțin cu fenolul.

RIVOLTA, L., BATTISTON, G. și D-ALFONSO, G., Chim. Ind. (Milano) 65, nr. 9, sept. 1983, p. 545—548.

E.B.

Studiul dependenței de *p*H la efectul catalitic asupra supratensiunii hidrogenului al tiocarbamidei și N,N'-dimetiltiocarbamidei pe electrodul picător de galiu. Autorii au studiat efectul tiocarbamidei și dimetiltiocarbamidei ca aditivi asupra vitezei de formare a hidrogenului, pe un electrod picător de galiu, în soluții cu diferite *p*H-uri (0,9—12,3). Ei au stabilit că viteza de degajare electrolitică a hidrogenului crește în cazul soluțiilor cercetate odată cu creșterea concentrației aditivului. În mediu acid, efectul catalitic al dimetiltiocarbamidei este mai mare decît al tiocarbamidei, dar în schimb, în mediu alcalin, tiocarbamida este un catalizator mai bun decît dimetiltiocarbamida. Aditivii accelerează viteza reacției de formare a hidrogenului în mediu acid mai mult decît în mediu alcalin. Diferența în activitatea catalitică poate fi legată de faptul că mecanismul catalizei este altul în mediu acid decît în mediu alcalin, după cum donorul de protoni este H_3O^+ sau H_2O.

SZABO, K. și CSOBOD, É. M., Magy. Kém. Folyoirat, 89, nr. 10, oct. 1984, p. 433—440.

A.W.

Studiul prin spectroscopie IR al reacției dintre ionii formiat și H_2 pe catalizatori de Rh pe suport. Conform cercetărilor prin spectroscopie IR ale autorilor, stabilitatea ionilor formiat adsorbiți pe catalizator de Rh pe suport de oxid de aluminiu și oxid de magneziu scade considerabil la 423—473 K, în prezență de H_2. În cazul suporților puri, adică în absența Rh, acest efect nu a fost observat. După cum au arătat analizele prin cromatografie de gaze efectuate de autori, în reacție dintre ionii de formiat și hidrogen se formează metan. Din rezultatele cercetărilor anterioare a reieșit că ionii de formiat se leagă nu de Rh, ci mai curînd de suport; astfel se poate presupune că H_2 disociază pe Rh și hidrogenul activat migrează pe suport, unde reacționează cu ionii format.

BÁNSAGI, T., ERDÖHELYI, A. și SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyoirat. 89, nr. 10, oct. 1983, p. 453—456.

A.W.

Cercetări privind hidrogenarea continuă a uleiurilor și acizilor grași. 6: Obținerea catalizatorului de Ni tabletat prin saturarea kiselgurului extrudat. În lucrările precedente s-a utilizat catalizator de Ni tabletat pentru studiul cinetic al hidrogenării continue. Conținutul de Ni a fost același în masa totală a tabletelor, în cursul catalizei însă, numai straturile superficiale sînt eficiente. Obiectivul principal al prezentului articol era obținerea unui catalizator de Ni prin saturarea după o metodă adecvată a kiselgurului extrudat (în formă cilindrică). În privința proprietăților catalizatorului de Ni, două metode par să fie mai indicate: mai întîi o saturare multiplă a kiselgurului extrudat cu soluția unei sări de Ni în amoniac, apoi o combinare a saturării cu această soluție, urmată de saturarea cu o soluție apoasă de $Ni(NO_3)_2$ și precipitare cu o soluție de acid oxalic.

SOUKUP, J., ZAJIC, J., BARES, M., CIPRA, K. și ZAPLETAL, V., Fette-Seifen Anstrichmittel, 85, nr. 10, oct. 1983, p. 392—395.

A.W.

Alegerea sistemelor catalitice pentru procesul de clorurare a metanului în strat fluidizat. S-au efectuat lucrări experimentale pentru găsirea unor catalizatori de mare eficiență pentru procesul de clorurare a metanului în strat fluidizat. Catalizatorii încercați s-au preparat prin impregnarea materialelor suport (silicagel și alumină) cu săruri active din punct de vedere catalitic, urmată de uscare și calcinare, la temperaturi pînă la 450°C. S-au folosit următorii catalizatori: $CuCl_2 + KCl$; Fe_2O_3, Cr_2O_3; $PdCl_2 + CuCl_2 + KCl$; $Cu_2Al_2O_4$; $CuCr_2O_4$. Într-o serie de probe s-au adăugat pentru activare elemente ale pămînturilor rare. În general, catalizatorii au avut o bună activitate catalitică.

ROZANOV, V. N., GVOZD, E. V., TREGHER, E. V. și BABICI, N. F., Him. Prom., nr. 10, oct. 1983, p. 584—587.

G.G,

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea nichelului din apele minerale. Este descrisă o metodă de separare a nichelului din apele minerale, prin extracție cu solvent și schimb ionic. Nichelul din ape este concentrat în prealabil mai întîi prin extracție în cloroform sub formă de dimetilglioximat, la *p*H = 7,4—7,6. Extractul în cloroform este apoi amestecat cu tetrahidrofuran și metanol care conține acid clorhidric și trecut printr-o coloană de Dowex 50—8, în formă acidă. După îndepărtarea dimetilglioximei, cloroformului și tetrahidrofuranului prin spălarea rășinii cu amestec metanol—acid clorhidric, nichelul este eluat cu HCl 6 M și determinat prin spectroscopie de absorbție atomică în flacără aer—acetilenă. Metoda a fost utilizată pentru determinarea nichelului din apa minerală îmbuteliată, în care acesta apare în concentrații de 0,3—30 μg/l.

KORKISH, J., ȘTEFAN, I. și STANIEK, H., J. Indian Chem. Soc., 59, nr. 11—12, noiem.-dec. 1982, p. 1331—1333.

T.S.

Determinarea microcantităților de ioni de fluor prin metoda cinetico-potențiometrică. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a microcantităților de ioni de fluor, cu ajutorul unui electrod selectiv față de cloramina-B. Metoda se bazează pe acțiunea catalitică a ionilor de fluor în reacția de oxidare a ionilor de brom, adăugați în soluția de analiză, cu cloramina-B. Sensibilitatea metodei este de 0,02 ng F^-. Metoda este indicată pentru analiza apelor reziduale.

BARKAUSKAS, I. K. și RAMANAUSKAS, E. I., Zav. Lab., 49, nr. 11, noiem. 1983, p. 22—24.

G.G.

Metodă fotometrică selectivă pentru determinarea fierului în aliajele de cupru. A fost pusă la punct o nouă metodă fotometrică de determinare a fierului în aliajele de cupru, fără a fi necesară separarea metalului de bază. Reactivul utilizat pentru determinarea fotometrică a fierului a fost bisacetilacetonetilendiamina la *p*H = 1. Fotometrarea s-a făcut în prezența tuturor elementelor însoțitoare, absorbția maximă a complexului format, în soluție de HCl, avînd loc la $\lambda = 485 \pm 5$ nm.

GAMBAROV, D. G. și BABAEV, A. K., Zav, Lab., 49, nr. 10, oct. 1983, p. 10—11.

G.G.

Separarea și determinarea prin cromatografie de lichide de înaltă performanță a stereoizomerilor 3-3'-bis [2-(4-clorfenil)-5 metil-4-tiazolidinonei]. Avînd în vedere că la sinteza 3,3'-bis [2-(4-clorfenil)- 5-metil-4-tiazolidinonei] se obțin trei stereoizoneri în patru amestecuri diverse din punct de vedere fizic și metodele chimice nu dau posibilitatea separării acestora, a fost studiată rezolvarea acestei probleme prin cromatografie. Astfel, s-a aplicat la separarea și determinarea stereoizomerilor 3,3'-bis [2(4-clorfenil)-5-metil-4-tiazolidinonei], cu activitate antiinflamatorie, cromatografia în fază lichidă obținîndu-se bune rezultate. Conținutul în izomeri *cis* și *trans* s-a determinat prin cromato-

grafie de lichide de înaltă performanţă utilizînd coloane cu diferite faze staţionare şi viteze variabile de curgere a fazei mobile şi de temperatură. S-a constatat că cea mai bună separare cromatografică se obţine la umplerea coloanei cu octadecilsilan chimic legat de un suport de gel de silice, termostatat la 60°C, utilizînd ca fază mobilă un amestec de acetonitril şi apă.

FICARRA, P., FICARRA, R., TOMMASINI, A. şi FENECH, G. Boll. Chim. Farm., **122**, nr. 7, iul. 1983, p. 315—321.

M.M.

Determinarea polarografică a grupelor carboxilice în polietilentereftalat. A fost pusă la punct o nouă metodă selectivă şi rapidă pentru determinarea cantitativă a grupelor carboxilice finale în polietilentereftalat (PETF), bazată pe reacţia de hidrazinoliză a polimerului analizat. În vederea determinării, probele de PETF s-au descompus într-un amestec de dioxan—hidrazină—metanol, după care s-a efectuat determinarea polarografică a grupelor COOH prin polarografiere, folosind electrodul cu picătură de mercur.

IGNATIEV, I. S., ALTUŞER, O. S. şi OTTE, G. V., Zav. Lab., **49**, nr. 10, oct. 1983, p. 19—20.

G.G.

Separarea prin cromatografie în strat subţire a unui amestec complex de sulfamide. S-au studiat treizeci şi cinci amestecuri de solvenţi pentru separarea prin cromatografie în strat subţire a sulfonamidelor şi s-au obţinut indicaţii utile în privinţa aplicării acestei metode, bidimensionale, la separarea a douăsprezece sulfonamide investigate, comparativ cu metodele anterioare descrise — care limitează numărul de compuşi separabili prin procedeul cromatografic. Metoda studiată de autor permite identificarea unei singure sulfamide dintr-un complex de asemenea substanţe, în comparaţie cu metodele oficiale înscrise în farmacopee, care se bazează pe reacţiile chimice organice clasice pentru identificarea grupărilor funcţionale.

MEZZETTI, T., PROIETTI, G. şi CIABATTA, G., Boll. Chim. Farm., **122**, nr. 5, mai 1983, p. 237—242.

M.M.

Aspartam: evaluarea purităţii. Aspartamul (1-metil-N-1-2-aspartil-1-fenilalanină) alături de ciclamat şi zaharină, în prezent, constituie unul din principalele substanţe îndulcitoare de sinteză. El se obţine din doi aminoacizi (fenilalanina şi acidul aspartic) răspîndiţi pe scară largă în proteinele umane, şi posedă o mare putere de îndulcire furnizînd în acelaşi timp puţine calorii. Deoarece continuă să fie utilizat pe perioade îndelungate de un mare număr de consumatori, a fost inclus în Farmacopeea oficială italiană. Cea mai importantă impuritate a aspartanului este 3-benzil-6-carboximetil-2,5-dicetopiperazină (DKP) formată prin legătura esterică a aspartamului, urmată de ciclizarea demetil-aspartamului în anumite condiţii de *p*H, temperatură şi umiditate. Avînd în vedere că prezenţa DKP indică o calitate inferioară a produsului, un proces tehnologic necorespunzător şi o proastă conservare, se descrie o metodă de evaluare a impurităţii prin cromatografie de lichide de mare performanţă, care permite identificarea DKP, a altui produs de degradare, (demetilaspartam), precum şi a unui produs intermediar (formilaspartam). Pentru determinare s-a utilizat un cromatograf Perkin-Elmer 3B cu un detector UV Model LC75, la lungimea de undă de 210 nm, iar ca standard intern, N-acetil-N-tirozină. S-a constatat prezenţa a trei impurităţi care au fost identificate. Aspartamul s-a identificat prin cromatografie în strat subţire, folosindu-se ca strat gel de siliciu G şi ca fază mobilă un amestec de metiletilcetonă, acid acetic glacial şi apă.

SIGNORETTI, C, E., DELL'UTRI, A. şi DE SALVO, A., Boll. Chim. Farm., **122**, nr. 6, iun. 1983, p. 289—295.

M.M.

Analiza prin activare cu neutroni a sodiului din probe biologice. Sodiul este unul din elementele esenţiale necesare în diverse procese metabolice umane. În mod obişnuit, el este consumat sub formă de sare dar şi în alte combinaţii din frunzele plantelor. Cunoaşterea conţinutului de sodiu din plante este foarte importantă. Cele mai multe metode chimice şi instrumentale de analiză sînt distructive. Autorii au determinat conţinutul de sodiu din 20 de frunze de plante comestibile şi cîteva probe de fasole, cu ajutorul analizei prin activare cu neutroni, utilizînd un flux slab de neutroni de la o sursă $^{241}Am-^{9}Be$. Metoda implică o iradiere de 24 ore urmată de măsurarea radioactivităţii ^{24}Na format, timp de 40 min, cu un detector cu cristal NaI(Tl) şi un analizor cu un singur canal. Cantitatea de sodiu variază de la aproximativ 900 p.p.m. la 3%. Metoda este simplă, rapidă şi nedistructivă.

PARWATW, D. V. ş. a., J. Indian. Chem. Soc., **60**, nr. 5, mai 1983, p. 490—492.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii cu privire la calcogenuri de lantanide-antimoniu. 1. Sintezele şi datele cristalografice ale trei noi calcogenuri de lantan şi antimoniu. Articolul se referă la o parte din studiul autorilor cu privire la chimia cristalelor ale unor compuşi de sulfosăruri, cu formula generală $A_mB_nX_p$, unde A = metal, B = As, Sb şi X = O, S, Se. Compuşii au fost caracterizaţi prin natura chimică a elementului A. În articol se descriu sintezele a trei noi calcogenuri de La—Sb, şi anume $LaSbO_2S_2$, $La_6Sb_8S_{21}$ şi $La_3Sb_3S_{10}$. Prepararea compuşilor a fost făcută după două metode. Sinteza compuşilor ternari La—Sb—S a fost efectuată după metoda cu tub de silice sub vid (mai puţin de 10^{-3} torr), la temperatură ridicată. Pentru obţinerea monocristalelor de $LaSbO_2S_2$ s-a aplicat metoda hidrotermică, materia primă fiind un material policristalin obţinut prin metoda cu tub de silice vidat. Sînt prezentate date cristalografice ale compuşilor.

GAO, J., NAKAI, I. şi NAGASHIMA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 9, sept. 1983, p. 2615—2617.

E.B.

Chelaţi metalici ai cetonelor conţinînd azot heterociclic. 7. Studii magnetice şi spectrale pe complecşi cu nichel (II) şi cupru (II) ai 2,6-lutidil-2-fenil-cetono-tiosemicarbazonei. Produsele de reacţie ale 2,6-lutidil-2-fenil-cetono-tiosemicarbazonei (LPKTS) cu săruri de NiX_2 şi CuX_2 (X = Cl^-, Br^- sau I^-) au fost studiaţi prin spectroscopie IR şi electronică, conductivitate molară şi susceptibilitate magnetică, la temperaturi variabile. Spectrele RES la temperatura camerei au fost utilizate pentru studiul complet al complecşilor de cupru(II). S-a constatat că complecşii de nichel (II) au stoichiometria $[(LPKTS\ H)Ni]_n\ X_n$ (X = Cl^-, Br^- sau I^-; n = 2,3 sau 4) cu momentele magnetice 1,23, 1,21 şi respectiv, 1,24 B.M. Aceşti complecşi urmează legea Curie-Weiss în domeniul de temperatură 298—77 K. În soluţie, ei apar ca dimeri. Totuşi, în stare solidă, sînt polimeri. Pe baza datelor spectrale şi magnetice, aceşti complecşi par să aibă atît aşezări pătrate planare diamagnetice, cît şi aşezări paramagnetice, în care ionul nichel(II) are un număr de coordinaţie mai mare de patru. Complecşii de cupru(II) au o stoichiometrie $[(LPKTS-H)CuX]_2$ (X = Cl^- sau Br^-). Ambii complecşi manifestă o comportare antiferomagnetică tipică pentru complecşii de cupru (II) binucleari. Spectrele RES, electronice şi IR, împreună cu datele magnetice au arătat că ambii complecşi au o structură de piramidă pătrată.

ABOU-SEKKINA. M. M., El-DISSOUKY, A. şi EL-SONBATI, A. Z. Acta Chim. Hung., **114**, nr. 1, 1983, p. 29—39.

A.W.

Sistemul $K_2O-CaO-V_2O_5$. Sistemul $K_2O-CaO-V_2O_5$ prezintă interes practic în tehnologia sărurilor de vanadiu. S-a cercetat sistemul arătat, în care au fost identificaţi doi compuşi noi: pirovanadatul dublu $K_2CaV_2O_7$ şi ortovanadatul dublu $K_4Ca(VO_4)_2$. Au fost determinate caracteristicile noilor compuşi. S-a trasat diagrama ternară a sistemului $K_2O-CaO-V_2O_5$.

SLOBODIN, B. V., TUGOVA, N. P. şi FOTIEV, A. A., J. Neorg. Him., **28**, nr. 10, oct. 1983, p. 2613—2615.

G.G.

Sinteza în fază solidă a wolframatului de bismut. Compusul Bi_2WO_6 face parte din categoria substanţelor seignettoelectrice cu structura stratificată. S-a cercetat cinetica procesului de sinteză a Bi_2WO_6 din oxizii corespunzători, la temperatura de 450—800°C. S-a stabilit că schimbările succesive ale compoziţiei fazice, care au loc în şarjă, cu creşterea temperaturii, sînt însoţite de schimbarea regimului cinetic al reacţiei: în prima fază are loc formarea soluţiei solide $Bi_2O_3-WO_3$, descrisă de un tip de ecuaţie cinetică, iar în faza a doua — reacţia dintre soluţia solidă arătată şi WO_3, cu formare de Bi_2WO_6, descrisă de o altă ecuaţie.

OSIPIAN, V. G., SAVCENKO, L. M., KOSTANIAN, K. A. ş.a. J. Neorg. Him., **28**, nr. 10, oct. 1983, p. 2598—2601.

G.G.

Omogenizarea carbonitrurilor complexe de titan—vanadiu sintetizate din compuşi individuali. Materialele metaloceramice pe bază de carbonitruri de titan şi vanadiu (din TiC, TiN, VC, VN) pot înlocui cu succes aliajele dure deficitare pe bază de wolfram. Au fost cercetate procesele de omogenizare ale compuşilor iniţiali de mai sus, dozaţi în diferite proporţii şi s-au caracterizat produsele metaloceramice rezultate prin presare şi sinterizare. S-a stabilit că procesul de omogenizare a amestecurilor iniţiale poate fi activat prin utilizarea unor pulberi iniţiale ca suprafaţa specifică de 3—5 m^2/g, ceea ce asigură obţinerea unor soluţii solide optime, de compoziţia $Ti_xV_{1-x}C_{0,5}N_{0,5}$, la temperatura de 2000 K.

LUKOVKIN, I. V., PANTELEEV, I. B., MAHULIA, L. G. şi ORDANIAN, S. S., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii, Him i Him. Tehnol., **26**, nr. 11, noiemb. 1983, p. 1283—1287.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Creşterea epitaxială a compuşilor A. III B^V din topituri. A fost construit modelul procesului epitaxial de creştere a compuşilor $A^{III}B^V$ din topituri. A fost dedusă ecuaţia de difuziune pentru cazul particular al creşterii cristalelor de arseniură de galiu din topituri care conţineau arsen dizolvat în galiu metalic. S-a determinat domeniul optim al valorilor vitezei de cristalizare în funcţie de distanţa dintre suporturile pentru depunerea peliculelor epitaxiale. S-a stabilit corelaţia dintre variaţia temperaturii şi timpul necesar pentru asigurarea unei viteze constante de creştere a peliculelor epitaxiale.

OREL, V. I. şi HOHLOV, I. G., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him.i Him. Tehnol., **26**, nr. 11, noiem. 1983, p. 1346—1352.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Determinarea barierei de rotaţie la legături C—C şi C—N prin RMN. A fost restudiată dependenţa de temperatură a spectrelor RMN ale unor compuşi de tip acetaţi de metil—2-aril-oxociclohex-1-enonă. Energia liberă, entalpia şi entropia de activare pentru împiedicarea rotaţiei în jurul legăturii aril—ciclohexenonă au fost determinate prin analiza formei liniilor spectrului protonilor metilenici din ramificaţiile cetenei cu ajutorul unei ecuaţii de aproximare. Energia liberă de activare pentru modificarea conformaţională a unor molecule s-a găsit a avea valori mai mari decît cele determinate anterior. Bariera de energie la rotaţia în jurul legăturii C—N în doi compuşi 1-aril-1,4-dihidro-4, 4, 6-trimetil-2-tiopirimidone a fost măsurată de asemenea, prin spectru RMN, avînd avantajul neechivalenţei chimice a grupelor metil geminale şi s-a găsit a fi circa 98 kJ/mol.

NASIPURI, D., DAW, N.P. ş. a. J. Ind. Chem. Soc., **59**, nr. 11—12, noiemb. dec., 1982, p. 1379—1383.

T.S.

Reacţii radicalice ale percarbonatului de O, O-*terţ*-butil şi O-izopropenil. Într-un studiu anterior s-a pus în evidenţă capacitatea O,O-*terţ*-butilului şi O-izopropenilului de a se comporta ca agenţi de acetonilare. În multe cazuri această metodă de funcţionalizare radicalară s-a dovedit superioară altor tehnici de sinteză cu toate că ea comportă un număr mare de inconveniente. Autorii se preocupă de găsirea soluţiilor de înlăturare a acestor inconveniente. Pentru aceasta s-a studiat realizarea acetonilării prin descompunerea în alcani, eteri, cetone, acizi, esteri şi nitrili a unor amestecuri echimoleculare de percarbonat de O,O-*terţ*-butil şi O-izopropenil şi de peraccetat de *terţ*-butil. Prezenţa unui coiniţiator permite îmbunătăţirea evidentă a randamentului de radicali liberi de acetonilare, suprimînd formarea acetonilacetonei ca produs secundar şi mărind randamentul de derivaţi acetonilaţi.

JAVAHARI, R. ş. a., Can. J. Chem., **61**, nr. 10, oct. 1983, p. 2295—2298.

T.S.

Izomerizarea ciclohexenei pe catalizator $AlPO_4$. S-a studiat izomerizarea ciclohexenei într-un reactor microcatalitic în puls, utilizînd ortofosfat de aluminiu (Al/P = 1) drept catalizator. S-a încercat stabilirea unei corelări între activitatea de izomerizare şi proprietăţile acide ale solidului, măsurate prin intermediul adsorbţiei ireversibile ale diferitelor baze organice în ciclohexan, la 298 K, utilizînd o metodă spectrofotometrică. S-au calculat constantele de viteză aparentă în funcţie de modelul cinetic a lui Bassett şi Habgood. Studiile de selectivitate conduc la concluzia că metil-ciclopentena-1 şi metilciclopentena-3 sînt compuşi competitivi. S-a stabilit o corelaţie între factorul de selectivitate σ şi numărul de centrii acizi puternici. S-a propus o cale posibilă de reacţie, care este în acord cu vitezele şi selectivităţile observate.

CAMPELO, J. M., GARCIA, A. şi. a., Can. J. Chem., **61**, nr. 11, noiem. 1983, p. 2567—2571.

T.S.

Efectul expunerii la ultrasunete în procesul de sinteză a compuşilor organoaluminici. S-a cercetat reacţia dintre aluminiul metalic şi diferiţii mono- şi polihalogenalchili, folosind drept activator al reacţiei un cîmp de ultrasunete. Drept solvenţi s-au utilizat esterii dietilic şi dibutilic, tetrahidrofuranul, dioxanul. În toate încercările s-a folosit un exces de 1,5 Al. Amestecurile de reacţie au fost activate prin expunere la ultrasunete, temperatura reacţiei fiind reglată prin variaţia intensităţii cîmpului ultrasonic. S-a stabilit că utilizarea ultrasunetelor are un efect pozitiv asupra reacţiei halogenalchililor cu aluminiul şi a fost sintetizată o nouă serie de compuşi aluminoorganici.

KUCIN, A. V., NURUŞEEV, R. A. şi TOLSTIKOY, G. A., J. Obscei Him. 53, nr. 11, noiemb. 1983, p. 2519—2527.

G.G.

Influenţa condiţiilor de lucru asupra formării metanolului şi alcoolilor superiori. Se prezintă rezultatele obţinute în decursul cercetării tehnologiei procesului de obţinere simultană a metanolului şi a alcoolilor superiori, cu formarea ca produse secundare de CO_2, eter dimetilic şi apă. Cercetările au demonstrat că CO_2 are un rol de promotor în procesul de formare a metanolului pe catalizatorul de Zn—Cr. Creşterea raportului H_2: CO în gazul iniţial duce la scăderea randamentului de obţinere a metanolului şi dioxidului de carbon.

LEONOV, V. E., KALINICENKO, L. M., VEDERNIKOVA, T. F. şi VIVDENKO, O. A., Him. Prom., nr. 10, oct. 1983, p. 590—591.

G.G.

Studii asupra formării complecşilor prin transfer de sarcină. Studiul formării complecşilor prin transfer de sarcină este deosebit de important deoarece poate conduce la o înţelegere a fenomenelor fizico-chimice dominate de interacţiuni moleculare care implică forţe intermoleculare. În acest scop s-au efectuat studii spectrofotometrice asupra interacţiunii cu transfer de sarcină a cloranilului şi bromanilului cu piperazină, morfolină, piperidină şi cîteva piperidine substituite cu metil, în cloroform. S-au prezentat datele spectrale şi s-a discutat efectul solventului asupra complecşilor. S-a evaluat potenţialul de ionizare al donorilor.

S-au calculat, de asemenea, semilărgimea benzii de transfer de sarcină, tăria oscilatorului, momentul de dipol de tranziție, valorile *a* și *b*, valorile procentului de transfer de sarcină și caracterului ionic.

MURALIKRISHNA, U. ș. a., J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 5, mai 1983, p. 447—449.

T.S.

5-Fenil-2-furamidine: o nouă clasă de compuși triciclici cu puternică acțiune antidepresivă. A fost sintetizată o serie de 5-fenil-2-furamidine folosind ca bază de sinteză 5-fenil-2-furaldehide (obținute inițial prin reacția dintre clorura de benzendiazoniu și 2-furaldehidă). Oximele 5-fenilfuraldehidelor, preparate prin reacția cu clorhidrat de hidroxilamină, conduc prin deshidratare la nitrilii corespunzători, prin reacția cu oxiclorură de fosfor sau anhidridă acetică. Din nitrilii obținuți, prin tratare cu acid clorhidric în metanol sau etanol, sau cu metoxid de sodiu în metanol, rezultă 5-fenil-furimidați, prin a căror amidare cu amoniac anhidru în metanol sau etanol, sau cu acetat de amoniu în etanol sau clorură de amoniu în metanol se obțin 5 fenil-2-furamidine, care se trec ulterior sub formă de clorhidrați. S-a constatat că activitatea antidepresivă a compușilor crește prin substituția la poziția orto în nucleul fenilic cu o grupare nitro sau amino. 5-Fenil-furamidinele obținute reprezintă o nouă clasă de antidepresive care pot înlocui antidepresivele triciclice cunoscute cînd efectele secundare ale acestora nu sînt tolerate.

PONG, S. F., PELOSI, S. S., WESSELS, F. L., YU, C. N., BURNS, R. H., WHITE, R. E., ANTHONY, D. R. JR., ELLIS, K. O., WRIGHT, G. C. și WHITE, E. L. Jr., Arzneim.-Forsch./Drug Res. 33 (II), nr. 10, oct. 1983, p. 1411—1416.

M.M.

Efectul emulgatorilor asupra amidonului. Efectul emulgatorilor asupra amidonului se explică, așa cum se știe în general, prin formarea de clatrați de către amiloză. Asemenea compuși de incluziune se cunosc de la reacția dintre iod și amidon. Încorporarea monogliceridelor cu diferite resturi de acizi grași are loc în cantități diferite. Această comportare este explicată atît prin calculul razei acizilor grași și compararea cu spațiul intern al elicei, cît și prin acțiunea monogliceridei acidului Chaulmoogra asupra amilozei.

LEHMANN, G. și GOTTSCHLICH, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 11, noiem. 1983, p. 439—443.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Dezvoltări la gazificarea prin flux antrenat folosind procedeele Koppers-Totzek și Prenflo. Dintre procedeele clasice care se mențin pentru gazificarea cărbunilor sînt cele bazate pe principiul gazificării în pat fluidizat, pe principiul gazificării în pat fix și pe principiul fluxului antrenat. Krupp Koppers a îmbunătățit în trecut procedeul Koppers-Kotzek pentru gazificarea prin flux antrenat în domeniul de presiuni joase și a dezvoltat pentru domeniul de presiuni ridicate procedeul Prenflo. În articol sînt descrise dezvoltările tipice survenite la aceste procedee. La dezvoltarea gazificatoarelor se adaugă dezvoltările înregistrate la dozarea prafului de cărbune, măsurarea fluxului de material și automatizarea procesului. Sisteme închise de apă de spălare folosesc între altele la îmbunătățirea protecției mediului înconjurător. Combinarea gazificării sub presiune cu o centrală energetică permite obținerea mai economică de energie. În cadrul colaborării dintre Krupp Koppers și Shell (1974—1981) a fost instalată la Hamburg (R.F.G.) o instalație-pilot de 150 t cărbune/zi pentru gazificarea cărbunilor sub presiune, care a permis confirmarea valabilității și capacității la concurență a procedeului Prenflo. Cercetări experimentale detaliate sînt planificate cu o instalație de 48 t cărbune/zi.

SCHMIDT-TRAUB, H. și POHL, H. C., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 11, noiem. 1983, p. 850—855.

E.B.

Utilizarea distilării moleculare la obținerea monogliceridelor de înaltă concentrație. Monogliceride obținute prin metode diferite au fost fracționate cu ajutorul distilării moleculare. S-au determinat temperaturile necesare eliminării glicerinei, a acizilor grași și monogliceridelor. S-au determinat de asemenea parametrii distilării moleculare, la care se obțin monogliceride de înaltă concentrație. S-au evaluat caracteristicile distilatelor de monogliceride și ale reziduurilor de distilare.

SZELAG, H. și ZWIERZYKOWSKI, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 11, noiem. 1983, p. 443—446.

A.W.

Îndepărtarea pe cale mecanică a umidității din turtele de filtrare. Scopul separării solid/lichid constă în separarea particulelor de solide de un lichid pe cale cît mai economică. La costurile actuale ale energiei, îndepărtarea pe cale mecanică este mai economică decît uscarea termică, deși prin îndepărtarea pe cale mecanică a umidității nu se poate realiza niciodată o separare completă. Uneori, procedeele de separare pe cale mecanică și uscarea termică se aplică consecutiv. La îndepărtarea umidității pe cale mecanică trebuie să acționeze din exterior forțe mecanice asupra sistemului de pori. După tipul cîmpului exterior de forțe se deosebesc trei metode pentru îndepărtarea umidității pe cale mecanică: prin curgere străbătîndă, prin centrifugare și prin comprimare. În articol sînt prezentate rezultatele experimentale obținute în cazul fiecărui tip de procedee, precum și trecerea lor la scară superioară de aparatură. Compresibilitatea, îndepărtarea umidității prin curgere străbătîndă sau pe cale centrifugală pot fi descrise complet, matematic, în formă lipsită de dimensiuni. Problema referitoare la tipul de aparatură care trebuie folosită, într-un anumit caz, la separarea pe cale mecanică a lichidului depinde și de puncte de vedere de inginerie chimică. Pe exemplul unor aparate tipice (filtre de presiune, centrifuge, aparate de presare) sînt descrise limitele îndepărtării pe cale mecanică a umidității din turtele de filtrare.

REDEKER, D., STEINER, K.-H. și ESSER, U., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 11, noiemb. 1983, p. 829—839.

E.B.

Noi dezvoltări aparative la centrifuge cu filtru. Centrifugele cu filtru industriale sînt aplicate pentru debite de solide de 0,01 pînă la 250 t/h pentru fiecare unitate de mașină. Ele pot acționa discontinuu, cînd duratele de separare sînt mai mari de 300 s, sau continuu, cînd aceste durate sînt scurte, respectiv mai mici de 60 s. Accelerațiile de centrifugare sînt mai dependente de tipul centrifugei la centrifugele cu filtru cu funcționare continuă decît la cele cu funcționare discontinuă. Ținînd seama de paleta largă a proprietăților fizice pe care le au materialele ce trebuie centrifugate, de cerințele adresate materialelor de construcție și securității instalațiilor, au fost dezvoltate o gamă mare de centrifuge cu filtru. În articol sînt descrise cele mai importante tipuri de asemenea centrifuge, precum și cele mai noi dezvoltări de detalii și îmbunătățiri din domeniul reglării, automaticii de umplere și repartiției umpluturii.

HULTSCH, G., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 11, noiem. 1983, p. 840—845.

E.B.

Filtrarea în condiții extreme de gaze și praf. Separatoarele filtrante pătrund în măsură crescîndă în domeniile unde predomină condiții extreme de gaze și praf. Ele se caracterizează mai ales prin grade înalte de separare. Drept condiții extreme de gaze trebuie menționate în primul rînd temperaturi ridicate și componente agresive ale gazelor, în timp ce presiuni mari au rol secundar la filtrarea de gaze. Condiții extreme de praf există atunci cînd praful care trebuie separat este foarte fin sau are acțiune agresivă din cauza unei structuri aspre la suprafață. În principiu, în tehnica desprăfuirii se pot menționa trei domenii de aplicație: recuperare de produse; purificare de gaze reziduale (protecția mediului înconjurător); separare de praf pentru protecția agregatelor montate în continuare. În timp ce în domeniul recuperării de produse nu au fost înregistrate în

ultimii ani noutăți esențiale, în domeniul purificării gazelor reziduale s-a deschis o cale nouă de aplicare a separatoarelor prin filtrare prin desprăfuirea gazelor de ardere provenite de la centralele energetice cu cărbuni. În cel de-al treilea domeniu, anume separarea prafului în vederea protejării agregatelor montate în continuare, se pun mari cerințe în ceea ce privește temperatura inițială și acțiunea de separare, mai ales la arderile în pat fluidizat și la procese de gazificarea cărbunilor. Concomitent cu problemele ridicate s-a dezvoltat și tehnica materialelor filtrante. Articolul dă o privire de ansamblu asupra stării actuale și experiențelor dobîndite la tehnica filtrării în condiții extreme de gaze și praf.

SCHULZ, R., Chem.-Ing.-Teh., 55, nr. 11, noiem. 1983, p. 846—850.

E.B.

Cercetări cu privire la valorificarea profilelor de concentrație experimentale la distilarea în mai multe etape. Distilarea unor amestecuri de mai multe componente are un rol dominant la procesele de separare din industria chimică. Importanță deosebită revine aici cineticii diferențiate a transferului de masă pe fiecare componentă, respectiv determinării gradului de schimb diferențiat pentru fiecare componentă. În lucrările efectuate pînă în prezent nu sînt cuprinse cercetări cu privire la influența unor mărimi inginerești și constructive asupra cineticii transferului de masă pe fiecare componentă și nici asupra influenței dezamestecării în fază lichidă asupra cineticii acestui transfer. Autorii au efectuat cercetări teoretice și experimentale cu privire la asemenea probleme. Determinările experimentale pentru stabilirea profilelor de concentrații au fost efectuate pe două amestecuri de trei componente (metanol—izopropanol—apă și metanol—apă—izobutanol). S-a folosit programul KATHIT, un program de coloane cu care se poate verifica matematic profilele de concentrație de la taler la taler. El permite, în special, să se țină seamă de dezamestecarea în fază lichidă pe indiferent de multe talere de coloană. La evaluarea cercetărilor s-a făcut o propunere simplificatoare la calcularea în prealabil a eficienței transferului de masă în coloane de distilare a unor amestecuri multicomponente. Această propunere se recalcularea unor rezultate experimentale obținute de autori.

HOFERICHTER, K., WEISS, S. și WRACKMEYER, T., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 10, oct. 1983, p. 494—498.

E.B.

Soluționarea interacțiunilor sistemelor de control ale coloanelor de distilare. Este prezentată o metodă de evaluare a interacțiunilor între buclele de control ale unei coloane de distilare, cînd este necesar să se urmărească atît compoziția vîrfului, cît și a blazului. Strategia propusă face parte din metodele de decuplare implicită și utilizează ca variabile măsurate, suma și diferența de temperatură pe diferite talere ale coloanei. Evaluarea avantajelor care derivă din această strategie se face cu o metodă bazată pe matricea dezvoltării relative. Performanțele sistemului de control cu decuplare implicită sînt comparate cu cele obținute folosind tehnicile obișnuite de decuplare pentru o coloană care separă benzenul și toluenul.

BRAMBILLA, A și SCALI, C., Riv. dei Comb., 37, nr. 7—8, iul.-aug. 1983, p. 191.

A.W.

Sinteza sistemelor schimbătoare de căldură. 2. Metode globale și de descompunere. Considerente termologice. Seria de trei articole are ca obiectiv să prezinte sarcina și tematica sintezei rețelelor optime de schimb de căldură, trecerea în revistă și evaluarea principiilor și metodelor elaborate pentru soluționare. În prima parte a celui de al II-lea articol de față autorii prezintă abordarea globală și de descompunere și schițează cîteva metode tipice globale și de descompunere. În continuare sînt tratate principalele considerațiuni termologice servind ca bază pentru metodele de asamblare și de evoluție treptată. Prezentarea metodelor de asamblare și de evoluție treptată, cît și evaluarea rezumativă se vor face în cel de-al treilea articol al seriei.

RÉV. E. și FONYÓ, Zs., Magy. Kém. Lapja, 38, nr. 10, oct. 1983. p. 425—433.

A.W.

Utilizarea plasmelor termice în industria chimică. Autorii prezintă definițiile de bază ale stării de plasmă, subliniind deosebirea dintre plasmele de echilibru sau termice și cele de neechilibru sau de joasă temperatură. Se amintesc avantajele legate de utilizarea plasmelor pentru efectuarea unor reacții chimice, printre care și poluarea mai redusă a mediului ambiant. Sînt schițate dispozitivele servind la obținerea plasmelor. Se prezintă procedeele realizate sau aflate în curs de realizare în ramurile industriei chimice, în care se utilizează plasmele termice, și anume: fabricarea fontei brute, obținerea ferovanadiului, obținerea gazului reducător pentru metalurgie, fabricarea siliciului policristalin de calitate corespunzătoare fabricării elementelor solare, obținerea acetilenei și a etilenei. În încheiere se arată că, deși procedeele cu plasmă, care înlocuiesc procedeele existente, dispun de avantaje evidente față de procedeele tradiționale, în anii '70 nu se putea vorbi de o răspîndire pe o scară mai largă a lor, din motive economice și tehnice. Motivele economice sînt pe cale de transformare, datorită scumpirii țițeiului și ieftinirii energiei electrice, iar greutățile tehnice legate de obținerea unor arzătoare cu plasmă corespunzătoare sînt în curs de rezolvare. Tabelul redat în articol și oglindind o prognoză din anul 1980 privind viitorul procedeelor cu plasmă prevede utilizarea la scară industrială a principalelor procedee cu plasmă (inclusiv a celor nechimice) în decurs de cel mult 15 ani.

STEINGASZER, P. și DUDÁS, É. L., Magy. Kém. Lapja, 38, nr. 10, oct. 1983, p. 419—424.

A.W.

Repartiția fazică a fluorului în procesul de descompunere a concentratelor apatitice cu acid azotic. Se prezintă datele experimentale privind repartiția fluorului între fazele lichidă și solidă în procesul de atac cu acid azotic al apatitelor. S-a stabilit că reducerea temperaturii de lucru duce la creșterea conținutului de fluor în faza solidă (la 30°C — circa 40% din fluorul total rămîn în faza solidă; la 50°C — circa 52%); creșterea concentrației de HNO_3, duce la scăderea solubilității $CaSiF_6$. Prin descompunerea apatitelor cu o soluție de 63% HNO_3, la temperatura de 30—40°C, se pot concentra în faza solidă 68—72% din fluorul prezent în materia primă.

ZÎRINA, T. A. și KAZAK, V. G., Him. Prom., nr. 10, oct. 1983, p. 604—605.

G.G.

Studiul sistemelor $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ și $Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$ la 45°C. În prelucrarea complexă a materiilor prime nebauxitice de tipul aluniților prin procedee alcaline se obțin soluții de aluminat care conțin sulfați, vanadați fosfați, galați de sodiu, potasiu, fier și alte substanțe, care constituie de fapt sisteme complexe, policomponente. S-au construit diagramele sistemelor din trei componente $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ și $Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$ la 45°C, identificîndu-se un compus nou, $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 9{,}5H_2O$, care este stabil în intervalul concentrațiilor 1,92—7,69% Al_2O_3. La 45°C, în sistemul $Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$ au fost identificate următoarele faze cristaline: $Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$; $2Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 6H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 9H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

ABDURAGHIMOVA, R. A. și GASANOVA, H. G., J. Obscei Him., 53, 11, noiem. 1983, p. 2417—2421.

G G.

MEDICAMENTE

Utilizarea alcoolilor în industria materiilor prime farmaceutice. Utilizarea alcoolilor metilic, etilic și izopropilic în fabricația produselor destinate preparării de forme farmaceutice implică anumite caracteristici fizico-chimice și toxicologice ale acestora: o polaritate mărită și o precisă capacitate de solvent; o tensiune de vapori alta decît cea pentru îndepărtarea produsului; o toxicitate relativ joasă care să nu cauzeze în cazul în care ar rămîne în produsul farmaceutic în cantități infinitezimale. Consumul de alcooli metilic, etilic și izopropilic, care în producția de materii prime farmaceutice atinge în Italia circa 40 000 t anual,

ridică o serie de probleme privind controlul şi verificările înainte de utilizare în vederea asigurării obţinerii unor produse de calitate. Sînt analizate reglementările privind consumul acestor alcooli în industria farmaceutică naţională şi implicaţiile complexităţii utilizării lor.

LAVACCHIELLI, A., Notiziario Chimico e Farmaceutico, nr. 5, 1983, p. 6.

M.M.

Descompunerea nitrazepamului din comprimate în prezenţa silicei şi fosfatului acid de calciu. În timpul comprimării cu materiale auxiliare, ca: fosfatul acid de calciu, oxidul de magneziu şi carbonatul de magneziu, se observă că dioxidul de siliciu accelerează descompunerea nitrazepamului chiar la temperatura camerei. Se investighează influenţa silicei coloidale asupra stabilităţii nitrazepamului în diferite condiţii de stocare, în comprimate condiţionate din silice, nitrazepam şi lactoză, fără granulare sau adaos de lubrifianţi. Formarea produselor de degradare în aceste comprimate şi în comprimate conţinînd numai nitrazepam se măsoară ca funcţie de timp şi condiţiile de stocare. Nitrazepamul rezidual şi două produse principale de degradare (unul format prin hidroliză şi altul prin izomerizare) se determină polarografic, după extracţie şi separare prin cromatografie în strat subţire. Determinările reliefează că în timp ce nitrazepamul din comprimatele condiţionate numai din această substanţă activă pură rămîne stabil în timp, descompunerea sa în celelalte comprimate este însemnat accelerată de către dioxidul de siliciu, în condiţii de stocare la temperaturi ridicate şi umidităţi relative. Mecanismele de degradare sugerate includ fie adsorbţia de nitrazepam, fie adsorbţia acelor două produse principale de degradare pe silice, un produs intermediar al nitrazepamului, degradarea în continuare a produselor, precum şi reacţii secundare.

LOEWE, W., SOLIVA, M. şi SPEISER, P. P., Drugs Made in Germany, nr. 3, 1983, p. 158—164.

M.M.

Studiul granulării în curent turbionar cu o aparatură tip Diosna V-25. Granularea în curent turbionar se aplică la o serie de compoziţii şi se studiază cu ajutorul unei aparaturi tip Diosna V-25 utilizînd uscarea în strat fluidizat. Distribuţia mărimii particulelor, condiţiile de densitate se controlează înainte şi după regranulare. Variindu-se cantitatea de gelatină şi apă adăugate, se constată că o creştere a conţinutului în gelatină cu 1% induce o creştere a diametrului mediu al granulei cu 0,081 mm, iar conţinutul optim de apă s-a dovedit a fi cel cuprins între 11 şi 12,2%. Metoda granulării în curent turbionar cu acest tip de aparatură, în comparaţie cu metoda clasică, prezintă o serie de avantaje, dintre care cel mai important constă în faptul că în cazul metodei propuse de autori dispersia are loc într-o etapă, prin umectarea şi amestecarea intensă în două moduri a pulberilor. Totuşi ea ridică o serie de probleme. Astfel, în cazul unor substanţe, faptul că pulberea nu este condensată în aşa măsură ca prin metoda malaxării, poate constitui un dezavantaj. De asemenea, metoda analizată este mai sensibilă la cantitatea, concentraţia, tipul de adeziv, variaţiile parametrilor fizici ai componentelor decît granularea tradiţională, existînd şi posibilitatea formării unor conglomerate.

NAGYKALDI, A. şi GYARMATI, L., Drugs Made în Germany, nr. 3, 1983, p. 166—170.

M.M.

Granularea în malaxor de mare viteză. Avînd în vedere că în ultimii ani a crescut considerabil utilizarea unor malaxoare de mare viteză în procesul de granulare a fost studiată granularea în acest mod a unei substanţe solubile în apă (lactoza) şi a uneia insolubile în apă (fosfatul acid de calciu), adăugîndu-se o fază lichidă. Analiza rezultatelor obţinute reliefează că principalii factori care influenţează faza lichidă adăugată la procesul de granulare nu depind de materialul utilizat iniţial, reprezentat de două substanţe foarte diferite din punct de vedere fizic cum sînt lactoza şi fosfatul de calciu. Omogenitatea distribuţiei lichidului este, în principal, influenţată de metoda de adăugare a acestuia şi nivelul de atomizare. Dacă distribuţia umidităţii este neomogenă, posibilitatea de a o îmbunătăţi creşte datorită duratei îndelungate a procesului şi intensităţii de amestecare a vibratorului şi în primul rînd a rotorului cu palete. În general, distribuţia lichidului este îmbunătăţită în timpul procesului. O corelare între variabilele de proces care influenţează distribuţia umidităţii şi cantitatea de conglomerate mari se observă iniţial în procesul de umectare. Conglomeratele mari în această fază sînt rezultatul unei excesive umectări şi reducerea acestora este determinată de aceiaşi factori care îmbunătăţesc distribuţia lichidului. Creşterea granulelor depinde, în principal, de conţinutul în umiditate. Viteza de creştere creşte prin mărirea vitezei rotorului şi în cazul unui flux redus de lichid corespunzător la un timp operaţional lung. Deviaţia standard a metodei este cuprinsă între 8 şi 20%, în funcţie de formula de fabricaţie.

HOLM, P., JUNGERSEN, O., SCHAEFER, T. şi KRISTENSEN, H. G. Pharm. Ind. 45, nr. 8, aug. 1983, p. 806—811.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Ultrafiltrarea pentru recuperarea vopselelor din apele efluente de la cabinele de vopsire. În articol sînt prezentate rezultatele unei aplicaţii inovative ale ultrefiltrării, anume la recuperarea vopselelor din apele efluente de la cabinele de vopsire. Vopselele solubile în apă sînt mult folosite la vopsirea prin pulverizare electrostatică. În acest proces, însă, numai 60—65% este pulverizat pe suport, partea rămasă fiind colectată de obicei de apă, astfel încît, în timpul procesului de vopsire, apa este continuu îmbogăţită cu ceaţa de vopsea. Cînd este epuizată, apa este spălată, cu respective pierderi economice şi probleme de poluare. Autorii au studiat problema cu atenţia asupra concentrării apelor epuizate şi recuperării vopselelor din ele. La ultrafiltrare au folosit membrane asimetrice de fluorură de polivinilidenă. Testele au fost efectuate mai întîi în laborator şi apoi pe scară mare. Condiţiile de lucru pe scară mare au fost: temperatura de 30°C, viteza de curgere a apelor de 3,5 m/s şi presiunea de lucru de 300 kPa. Condiţionarea membranelor cu apă dopată cu mici cantităţi de cosolvent şi aditivi ai vopselei s-a dovedit a fi de importanţă fundamentală. Tratamentul apelor epuizate, adică îmbogăţite în vopsea, prin ultrafiltrare dă un produs concentrat, reutilizabil pentru operaţia de vopsire prin pulverizare, şi un permeat, reutilizabil ca mediu de reţinere şi colectare a ceţii provenite de la pulverizarea vopselei.

BOTTINO, A., CAPANNELLI, G. şi MUNARI, S., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 9, sept. 198., p. 541—544.

E.B.

Aspecte chimice ale răşinilor poliuretanice reticulabile care se usucă în cuptor. Procedeul cel mai important din punct de vedere industrial pentru obţinerea de lacuri poliuretanice constă în folosirea unor lacuri reactive la care formarea peliculei are loc printr-o poliadiţie, anume reacţia NCO—OH—, la o temperatură mai mică decît temperatura camerei. În afară de folosirea unor sisteme reactive, posibilităţi pentru obţinerea de lacuri poliuretanice mai sînt: uscarea pe cale fizică a unor lianţi care conţin grupe uretanice; uscarea oxidativă a unor alchide (poliesteri) uretanizate; „reacţii de substituţie" pe poliizocianaţi blocaţi. Poliizocianaţii blocaţi aparţin grupei de răşini pentru lacuri care se usucă în cuptor, numite şi „răşini uretanice reticulabile prin uscare în cuptor". La ele au importanţă din punct de vedere aplicativ procesul de uscare în cuptor şi proprietăţile peliculogene rezultate. Pentru obţinerea de lacuri poliuretanice se pot folosi, pe lîngă sisteme reactive formate din una sau două componente, şi sisteme monocomponente care de fapt nu sînt reactive la temperatura camerei, dar care reticulează la temperaturi mai ridicate. Ca răşini conţin un poliol şi/sau o poliamină, precum şi un poliizocianat blocat. Reticularea în timpul uscării în cuptor poate fi explicată prin două mecanisme. După unul din mecanisme intervine o reacţie de deblocare, adică, înainte ca reticularea să aibă loc, trebuie să fie regenerată grupa de izocianat, (temperatura de reticulare este mai mare decît temperatura de deblocare). După cealaltă teză, pentru reticulare nu este absolut necesară regenerarea grupelor de izocianat. Se consideră că are loc o

adiție a poliolului de carbonul carbonilic din grupele de izocianat blocate, după care se produce scindarea agentului de blocare, deci o reacție de adiție-eliminare, fără apariția etapei intermediare de izocianat.

MIRGEL, V. și NACHTKAMP, K., Farbe Lack, **89**, nr. 12, dec. 1983, p. 928—934.

E.B.

Sisteme formate din două componente pe bază de rășină epoxidică și poliamidă ca materii prime pentru lacuri care se usucă în cuptor. Sisteme de lianți care, în mod normal, se pot reticula la temperatura camerei, fără solvent, pot fi astfel formulate prin adaos de solvent încît să se obțină lacuri aplicabile în peliculă subțire, care pot fi întărite în domeniul de temperaturi 80—120°C. Această idee a fost prea puțin aplicată în practică. În articol sînt arătate posibilitățile introducerii unor rășini epoxidice întărite aminic la obținerea de lacuri care se întăresc la cald. Pentru a se putea arăta dependența unor proprietăți relevante referitoare la aplicarea în practică a lacurilor au fost alese zece rășini epoxidice comerciale, de structură chimică diferită, cu funcționalitate medie între 1,7 și 4 și mase moleculare între 340 și 1000, care au fost combinate cu nouă agenți de întărire aminici comerciali, avînd diferite constituții și funcționalități. La sistemele obținute au fost stabilite proprietățile aplicative ale lacurilor și stabilitatea lor chimică.

SCHNEIDER, W., Farbe Lack, **89**, nr. 12, dec. 1983, p. 921—927.

E.B.

Rășini de condensare cu segmente anorganice pentru sisteme de lacuri solubile în apă. Pentru obținerea unor lianți cu conținut mai ridicat de solide într-un sistem apos, autorii au pornit de la ipoteza de lucru că la un poliester dizolvat coloidal, conținutul de solide este mai mic decît cel al unui poliester care conține părți de catenă în parte întinse, în parte răsucite în ghemotoc, ca urmare a unor interacțiuni hidrofile, respectiv hidrofobe. La formarea unor rășini de policondensare în etape, au fost reticulate părți hidrofile ale poliesterului cu părți hidrofobe ale unor polisiloxani comerciali, produsele de condensare fiind trecute în stare solubilă în apă prin reacția cu anhidrida acidului trimetilic. În modul acesta s-areușit să se ridice conținutul de solide din sisteme pigmentate negru, formate din poliester cu melamine metoxilate în raport de solide 80/20, chiar pînă la 40—48%, fără să intervină un dezavantaj la prelucrare. La testarea calităților peliculogene ale lacurilor s-au constatat, pe lîngă un conținut ridicat de solide, și o serie de alte avantaje față de cele ale lacurilor obișnuite.

LUTHARDT, H. J., Farbe Lack, **89**, nr. 12, dec. 1983, p. 916—920.

E.B.

COROZIUNE

Solicitarea construcțiilor și echipamentelor tehnologice din oțel de către atmosfera dintr-o uzină chimică. Solicitările la care sînt expuse marile uzine din industria chimică, respectiv construcțiile și echipamentele tehnologice ale acestora, rezultă din emisiunile provenite din centralele energetice, emisiunile inerente ale instalațiilor de producție, cît și datorită umidității atmosferice ridicate din cauza instalațiilor de răcire și vaporilor de apă reziduali. Fiecare sursă influențează, după direcția și intensitatea vîntului, construcțiile și instalațiile din regiunea respectivă. Solicitările atmosferice nu sînt, însă, suficient de bine caracterizate după tipul de atmosferă, conform TGL 18 704. Problemele de protecție anticorosivă impun introducerea de materiale de construcție care să permită renunțarea, cel puțin în parte, la protecția de coroziune pasivă. La VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" sînt folosite în măsură crescîndă, din 1971, oțeluri speciale rezistente la coroziune. Sînt prezentate rezultatele experimentale obținute într-o serie de încercări pentru stabilirea solicitărilor microclimatice în această uzină, pe diferite oțeluri, și sînt trase concluzii cu privire la introducerea unor oțeluri rezistente la corcziune și la acoperiri anticorosive.

EICHENLAUB, V. și TASCHOW, H. J., **35**, nr. 10, oct. 1983, p. 522—525.

E.B.

Fotocoroziunea semiconductoarelor. Semiconductoarele sînt adesea descompuse prin oxidare anodică sau reducere catodică la iluminare, cînd sînt în contact cu electroliți. Sînt descrise exemple de coroziune a semii conductoarelor. Se face o trecere în revistă a mecanismului fotocoroziunii pentru diferite materiale. Este discutată stabilizarea suprafeței semiconductoarelor împotriva fotocoroziunii și sînt sugerate metode de prevenire, diminuare sau suprimare a fotocoroziunii. Se arată că tehnicile analitice moderne, spectroscopia electronică Auger și spectroscopia fotoelectronică de raze X, sînt mijloace utile pentru cercetarea viitoare a fenomenelor de fotocoroziune.

CHENG, K. L., J. Ind. Chem. Soc., **59**, nr. 11—12, noiem.-dec. 1982, p. 1393—1397.

T.S.

APE REZIDUALE. POLUARE.

Policlordibenzodioxine și policlordibenzofurani din emisiunile de la o instalație de incinerare a reziduurilor solide urbane. Atenția cercetării prezentate a fost îndreptată asupra emisiunilor de particule, gaze și vapori proveniți de la incinerarea reziduurilor solide urbane, în special în ceea ce privește conținutul lor în policlordibenzodioxine (PCDD) și policlordibenzofurani (PCDF). Cercetările au fost efectuate la o instalație de incinerare medie de 120 t/zi de reziduuri (fără cele domestice), producînd circa 35 t/zi de zgură, formată din cenușă și materiale feroase. Temperatura din camera de combustie a fost 900—950°C. Fumul ascendent a fost trecut într-un sistem de absorbție în apă. Au fost luate probe de cenuși zburătoare, nămol, zgură etc. În cenuși zburătoare au fost identificate 7-CDD, 8-CDD și 8-CDF, în concentrații de 1,8—5,6 ng/Nm³. În nămoluri, concentrațiile acestor compuși au variat între nedectabil și 8,4 ng/g, iar în zguri, între nedectabil și 5,7 ng/g. Nici o probă nu conținea TCDD. Conținuturi majore de PCDD și PCDF au fost găsite în apa de condensare recoltată de la aparatură. Identificarea PCDD și PCDF a fost făcută cu un sistem de cromatografie de gaze — spectroscopie de masă, cu o mare eficiență separativă a coloanei.

VIVIANO, G., BONIFORTI, L., MARINELLI, A., ALAMANNI, U. și DE LUCA, G., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 9, sept. 1983, p. 537—540.

E.B.

DIVERSE

Teratogenicitatea medicamentelor, chimicalelor și a poluanților mediului ambiant. Autorul rezumă cunoștințele teratologice de bază și pericolele potențiale ale materialelor teratogene, considerînd acestea ca fiind o completare extrem de necesară a pregătirii chimiștilor și inginerilor chimiști. Sînt trecute în revistă: efectele substanțelor inhalate (oxidul de carbon, anestezicele generale, solvenții organici), ale substanțelor ingerate cu alimentele (în primul rînd ale cofeinei, pericolul prezentat de bifenilii policlorurați (utilizați pe scară largă în schimbătoarele de căldură), de pesticide (DDT, dioxine și derivați fenoxiacetici), de metale și derivații lor (compuși de mercur și de plumb), de medicamente (derivați ai acidului salicilic, dietilstilboestrol, medicamentele contra epilepsiei, talidomidele și analogii lor). Se discută relațiile posibile dintre structură și activitatea teratogenică.

SCHÖN, I., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 10, oct. 1983, p. 440—445.

A.W.

Recuperarea vanadiului din reziduurile solide ale centralelor termoelectrice. Este propus un proces de atac alcalin al reziduurilor solide din centralele termice alimentate cu combustibili lichizi urmat de recuperarea aproape completă a vanadiului prin extracție, precum și a reactivilor. În procedeul de tratare acidă a reziduurilor (funingine și cenușă) prezentat anterior, se înregistrează un consum inutil de reactanți la spălarea preliminară. Vanadiul solubil în soluția de spălare este recuperat prin schimb ionic cu alchilamină lichidă și amestecat cu fracțiunea care provine de la atacul alcalin și apoi transformat în pentaoxid de vanadiu de înaltă puritate.

CORIGLIANO, F. D., PASQUALE, S și alții, Riv. dei Comb, **37**, nr. 7—8, iul.-aug. 1983, p. 203—207.

T.S.

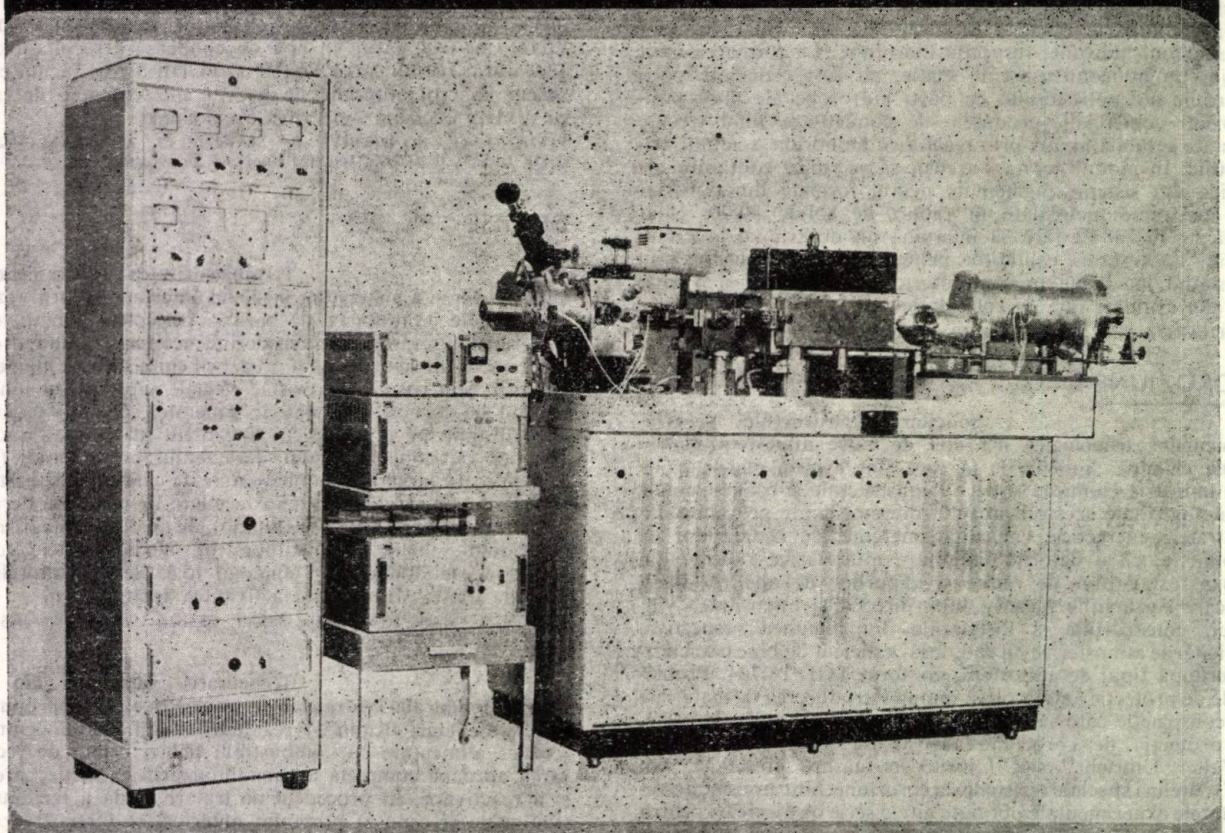
ANALIZATOR TIP LASER AL MASEI SOLIDELOR EMAL-2

- pentru analiza spectrală a masei elementare a corpurilor solide cu proprietăţi fizice deosebite
- analiza spectrală a masei locale a corpurilor solide
- determinarea amestecurilor diverselor corpuri, analiza peliculelor fine
- analiza elementară rapidă a formaţiunilor geologice complexe

ÎN GEOLOGIE — METALURGIE — PRODUCEREA MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ŞI IZOLATOARE, CRIMINALISTICĂ ŞI ALTE DOMENII

- randament şi sensibilitate sporite
- posibilitatea de analizare a razelor laser pe suprafaţa probelor
- efectuarea analizei fără pregătirea prealabilă a probelor
- înlocuirea rapidă a probelor fără ermetizarea aparatului
- precizia ridicată a analizelor efectuate

ACESTEA SÎNT CALITĂŢILE DE BAZĂ ALE NOULUI APARAT EMAL-2



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85; Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

Indicatori tehnico-economici '80

74. j. **Procedeul Sulfinol-Shell**

Acest procedeu permite purificarea gazelor naturale şi a celor de sinteză, prin eliminarea hidrogenului sulfurat, a bioxidului de carbon, a sulfurii de carbonil şi a compuşilor organici ai sulfului. Din gazele supuse purificării, extracţia compuşilor cu sulf, prin acest procedeu, este foarte avansată, gazele purificate avînd un conţinut în sulf de ordinul p.p.m.

O altă aplicaţie a acestui procedeu constă din absorbţia bioxidului de carbon, din gazele naturale destinate lichefierii.

Solventul utilizat pentru absorbţia impurităţilor menţionate constă dintr-un amestec de alcanolamine, apă, un compus organic inert şi tetrahidrotiofendioxid (sulfolan). În general, se foloseşte o concentraţie mare de amine, iar raportul sulfolan/apă variază, în funcţie de compoziţia gazelor şi de gradul de purificare urmărit.

Procedeul, conform afirmaţiilor autorilor, prezintă un consum redus de abur, în comparaţie cu procedeele convenţionale de extracţie cu alcanolamine, solventul spumează foarte puţin şi viteza de coroziune a instalaţiilor este redusă.

Din punct de vedere constructiv, instalaţia de purificare prin procedeul Sulfinol este similară cu cea utilizată în cadrul purificării cu alcanolamine, hidrocarburile coabsorbite de către solvent, odată cu impurităţile, fiind absorbite înaintea procesului de regenerare a solventului şi folosite drept combustibili.

Procedeul Sulfinol prezintă largi posibilităţi de purificare, atît din punctul de vedere al compoziţiei şi al presiunii gazelor brute, cît şi al limitelor de impurităţi impuse în gazele purificate.

Cu ajutorul acestui procedeu, purificarea gazelor naturale, supuse lichefierii, pentru atingerea unui conţinut de bioxid de carbon de sub 50 p.p.m. se realizează cu uşurinţă. De asemenea, se realizează, cu uşurinţă, şi un conţinut ridicat de hidrogen sulfurat al gazelor reziduale pentru ca acestea să poată fi introduse, direct, într-o instalaţie Claus, de recuperare a sulfului. Consumul de abur de joasă presiune pe tona de gaze acide separate variază între 0,8 şi 1,6 t, în funcţie de condiţiile particulare de lucru şi de gradul de purificare solicitat.

Procedeul descris este aplicat în peste 140 de instalaţii în funcţiune sau în curs de construcţie, majoritatea profilate pe purificarea gazelor naturale.

k. **Procedeul Purisol — Lurgi**

Acest procedeu permite eliminarea gazelor acide din gazele naturale şi de sinteză, prin absorbţie, folosind ca mediu de absorbţie N-metilpirolidona.

Principalele aplicaţii ale acestui procedeu, pentru gazele de înaltă presiune, sînt următoarele:

— eliminarea bioxidului de carbon, în cazul în care acesta se găseşte în concentraţii mari, la nivele reziduale foarte mici;

— eliminarea în bloc a componenţilor acizi, pentru a obţine gaze de puritate moderată, folosind un sistem de regenerare simplificat;

— eliminarea selectivă a hidrogenului sulfurat.

În cazul în care este necesară o eliminare avansată a bioxidului de carbon, gazul brut saturat cu vapori de apă este introdus în absorberul de bioxid de carbon, unde este spălat cu o soluţie concentrată de N-metilpirolidonă, pentru deshidratare, şi apoi, cu N-metilpirolidonă regenerată. N-metilpirolidona antrenată este reţinută din gazele purificate, prin spălarea acestora cu apă. Solventul îmbogăţit cu gaze acide este regenerat, printr-o evaporare rapidă, în 2 trepte, la presiunea atmosferică. Hidrogenul şi oxidul de carbon, absorbite împreună cu gazele acide, sînt separate, la presiuni relativ ridicate, şi reintroduse în circuitul de gaze purificate. Bioxidul de carbon este eliminat din soluţia de N-metilpirolidonă, prin stripare cu aer sau cu azot rezidual. Recuperarea solventului antrenat de bioxidul de carbon se face prin spălarea acestuia cu apă.

Amestecul de N-metilpirolidonă—apă se separă în cei doi componenţi, prin distilare.

În tabel se indică un exemplu de purificare a gazelor, prin acest procedeu, indicîndu-se compoziţia gazelor, înainte şi după purificare.

Compoziţie, % vol.	Gaze brute	Gaze purificate
Hidrogen	64,53	96,44
Bioxid de carbon	33,15	0,10
Oxid de carbon	1,50	2,24
Hidrocarburi inferioare	0,44	0,59
Azot şi argon	0,38	0,63

În cazul unei instalaţii de purificare, cu capacitate de prelucrare de 3,5 mil. Nm^3/zi, consumurile specifice de materii prime şi utilităţi sînt următoarele:

— abur, t/h	1,7
— apă de răcire, m^3/h	300
— putere instalată, kW	2100
— N-metilpirolidonă, kg/h	3

Procedeul descris este aplicat în cinci instalaţii industriale, şi anume, două pentru fabricarea hidrogenului de înaltă presiune şi trei pentru purificarea gazelor naturale. O a şasea instalaţie este în curs de construcţie.

l. **Procedeul Giammarco — Vetrocoke**

Acest procedeu serveşte la eliminarea continuă şi recuperarea bioxidului de carbon din gazele naturale, din gazele de sinteză şi din amestecul de hidrocarburi grele şi bioxid de carbon.

Acest procedeu permite recuperarea bioxidului de carbon separat, atît parţial cît şi în întregime. Ca agent de absorbţie, se folosesc soluţii de carbonaţi alcalini cu aditivi ca trioxidul de arsen sau glicina, cel mai folosit aditiv fiind trioxidul de arsen, vitezele de absorbţie — desorbţie, în prezenţa acestuia, fiind de 2—3 ori mai mari decît în cazul altor procedee ce folosesc soluţii fierbinţi de carbonaţi alcalini.

Carbonatul de potasiu absoarbe bioxidul de carbon, cu formare de bicarbonat de potasiu, care se descompune, în contact cu trioxidul de arsen, cu formare de bioxid de carbon, apă şi arseniat de potasiu.

Arseniatul de potasiu reacţionează cu bioxidul de carbon, cu formare de carbonat de potasiu şi trioxid de arsen, care, astfel, se regenerează. Vitezele de reacţie ale acestor procese sînt determinate de condiţiile de presiune şi temperatură folosite. Procesul este continuu. Agentul de absorbţie este introdus, continuu, în absorber, la temperaturi de 50—100°C şi la presiuni de circa 75 at. sau chiar mai mari, condiţii în care bioxidul de carbon este absorbit. Soluţia saturată cu bioxid de carbon ce părăseşte absorberul este trecută într-o coloană de desorbţie, care funcţionează la presiunea atmosferică, unde desorbţia are loc prin stripare cu abur. Bioxidul de carbon separat este spălat şi răcit.

Cantitatea de carbonat de potasiu şi trioxid de arsen utilizate variază în funcţie de presiunea parţială a bioxidului de carbon din gazele supuse purificării şi de gradul de purificare dorit.

Trioxidul de arsen utilizat este şi un înhibitor de coroziune a soluţiilor de carbonaţi, situaţie în care instalaţia poate fi confecţionată din oţeluri obişnuite. Întrucît substanţele active folosite la absorbţie nu sînt volatile, pierderile de manipulare sînt minime. Un alt avantaj al procedeului constă în faptul că folosind săruri anorganice şi soluţii concentrate, solubilitatea hidrocarburilor în mediul de absorbţie este minimă.

Procedeul descris este utilizat pe scară industrială în peste 200 de instalaţii.

75. PROCEDEE DE RECUPERARE A GAZELOR

a. **Procedeul Koch de recuperare a etanului**

Acest procedeu se foloseşte la recuperarea hidrocarburilor dintr-un amestec de gaze cu un conţinut ridicat de azot, cum sînt cele utilizate la recuperarea avansată a zăcămintelor de ţiţei.

Ca materii prime se pot folosi amestecuri de gaze cu un conţinut variabil de azot, gradul de recuperare a etanului fiind în toate cazurile de 75%.

Gazele supuse recuperării trebuie în prealabil uscate. Apoi, se supun unui proces de eliminarea bioxidului de carbon astfel încît gazele purificate să aibă un conţinut de bioxid de carbon care să nu depăşească în volum 5 p.p.m. Apoi, gazele astfel purificate sînt comprimate de la 63 la 77 at, cu ajutorul unui compresor acţionat de o turbină de expansiune. Fracţiunea lichidă ce se condensează ca efect al comprimării se separă de restul gazelor într-un striper de înaltă presiune. În continuare, gazele sînt expandate la 28 at cu ajutorul turbinei amintite şi sînt trimise într-un striper de joasă presiune.

Fracţiunea lichidă ce se colectează la baza striperului de joasă presiune este trimisă la o coloană de demetanizare, de unde rezultă o fracţiune C2−C3+ de gaze lichefiate.

Fracţiunea de gaze necondensate, bogată în azot şi hidrogen, este răcită la temperatura de −45°C şi apoi introdusă în instalaţia de separare a azotului, care este în principal alcătuită din două coloane, una de înaltă presiune şi una de joasă presiune şi în care, prin temperaturi convenabil alese, se separă metanul lichefiat de azot.

Procedeul este aplicat într-o singură instalaţie în Texas, unde se separă, dintr-un amestec de gaze conţinînd între 20 şi 60% azot, azotul la o concentraţie de minimum 90% de o fracţiune de gaze de sondă lichefiate, bogată în etan (peste 50%), şi de o fracţiune lichidă combustibilă conţinînd hidrocarburi superioare.

b. **Procedeul Kellogg de recuperare a heliului şi de separare a azotului din gazele naturale**

Acest procedeu permite separarea heliului din gazele naturale care îl conţin, precum şi a azotului (dacă există), separînd totodată şi o fracţiune de hidrocarburi lichide. Ca produs rezidual rezultă un gaz natural sărac, cu o putere calorifică controlată, care poate fi folosit drept combustibil. Heliul separat cu ajutorul acestui procedeu este brut (circa 85%), iar azotul separat (la presiune joasă) are un conţinut de minimum 99,5%.

Procedeul constă din răcirea gazelor naturale uscate şi comprimate şi din fracţionarea acestora pentru separarea amestecului de heliu şi azot de metan. Fracţiunea de heliu-azot, separată cu ajutorul unei coloane de fracţionare, este răcită în continuare şi apoi supusă unei evaporări rapide cu ajutorul unui evaporator în două trepte, din care se separă heliul de azot. Pentru reducerea consumurilor energetice, întreaga instalaţie este acţionată cu ajutorul unor pompe de căldură.

Urmele de azot rămase în metan sînt separate într-o instalaţie de fracţionare, de asemenea, cu ajutorul unor pompe de căldură. Restul hidrocarburilor lichide se separă pe parcursul procesului, la diverse trepte de răcire. Apoi, fracţiunea de hidrocarburi este supusă unei deetanizări.

Procedeul descris permite recuperarea heliului într-o proporţie de minimum 96%.

Gazele naturale folosite ca materie primă pentru recuperarea heliului sînt iniţial răcite la temperatura de −80°C şi introduse într-o coloană de fracţionare azot — metan. Fracţiunea de azot — heliu care se separă de metan la temperatura de −130°C este răcită în continuare la temperatura de −165°C şi apoi destinsă la presiune joasă, condiţie în care vaporii de heliu se separă de azotul lichid.

Prima instalaţie industrială a fost pusă în funcţiune în anul 1963, iar a doua în 1968, ambele în S.U.A.

c. **Procedeul Matthew de recuperare a propanului şi a hidrocarburilor superioare din gazele naturale**

Procedeul se aplică la recuperarea propanului, a butanului şi a gazolinei, dintr-un amestec de gaze naturale care trebuie restituite la aceeaşi presiune, sub formă de gaze sărace.

Ca urmare, gazele destinate recuperării, după comprimare şi uscare cu glicol, sînt introduse într-o coloană de deetanizare, în care separarea etanului are loc prin absorbţie cu ulei. Tot cu ajutorul uleiului se absorb şi propanul, butanul şi gazolina, care prin fracţionare se separă, cu recuperarea uleiului, în două coloane de distilare.

Procedeul menţionat asigură un grad de recuperare a propanului de minimum 90% şi a butanului şi a hidrocarburilor superioare de aproape 100%. Gazele reziduale, cu o putere calorifică mică, dar constantă, pot fi valorificate ca gaze combustibile, la aceeaşi presiune la care sînt introduse în instalaţie gazele brute.

Procedeul se afirmă a fi economic, întrucît instalaţia necesită echipamente de comprimare minime, o exploatare simplă, un consum foarte redus de energie (2−5% din gazele prelucrate), iar instalaţia este confecţionată în întregime din oţel carbon.

d. **Procedeul Randall de recuperare a hidrocarburilor lichide din gazele de sondă sau gazele de rafinării**

Procedeul se aplică gazelor de sondă sau de rafinărie lipsite de uleiuri lubrifiante, de compuşi cu sulf şi de agenţi spumanţi şi permite recuperarea etanului, a propanului şi a hidrocarburilor superioare, cu restituirea unor gaze combustibile sărace. Înainte de a fi supuse prelucrării, gazele folosite trebuie deshidratate cu ajutorul sitelor moleculare, pentru a rămîne cu un conţinut de apă de sub 1 p.p.m.

În funcţie de compoziţia gazelor folosite ca materie primă pentru recuperare, se determină temperatura optimă de separare criogenică, precum şi presiunile de lucru.

Recuperarea etanului se realizează în proporţie de 98%, iar cea a propanului şi a hidrocarburilor superioare, practic cantitativ. Etanul poate fi reintrodus în gazele reziduale pentru a mări puterea calorifică a acestora.

Presiunea de intrare a gazelor supuse recuperării poate varia între 4 şi 210 at. Cînd gazele sînt introduse la presiuni reduse, apare necesitatea comprimării acestora la 70 at.

Temperaturile la care trebuie răcite gazele variază între −40 şi −65°C, în funcţie de compoziţia acestora.

Procedeul se afirmă a fi foarte avantajos, întrucît prezintă un consum minim de energie (între 0,1 şi 2% din gazele introduse în instalaţie). Căldurile reziduale sînt folosite pentru reducerea consumurilor energetice.

Procedeul menţionat este aplicat în S.U.A. în peste 200 de instalaţii industriale.

Continuare în nr. 5/1984

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.

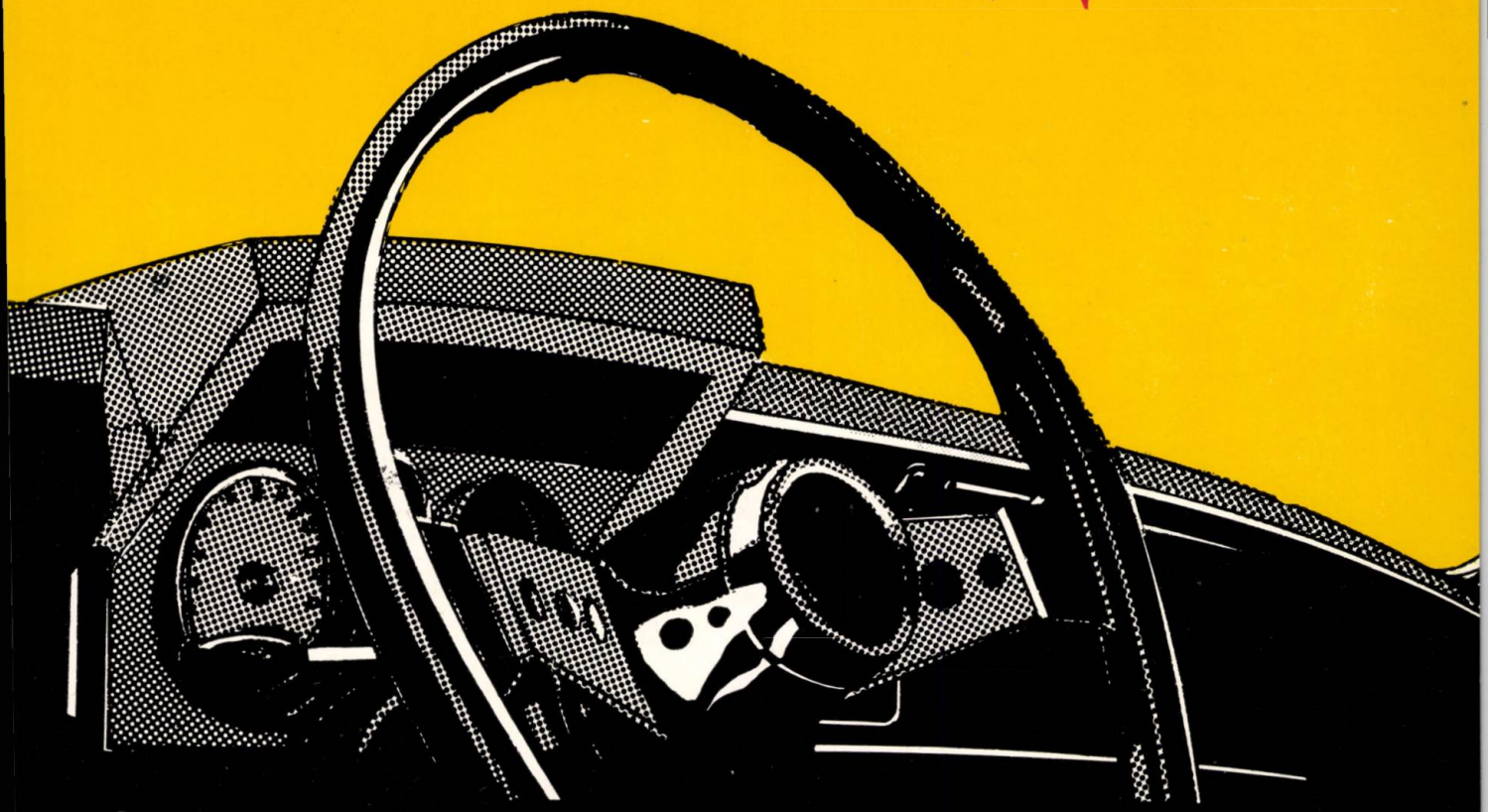
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 Int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Şerban Vodă nr. 133−135, Bucureşti

Index 44304

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

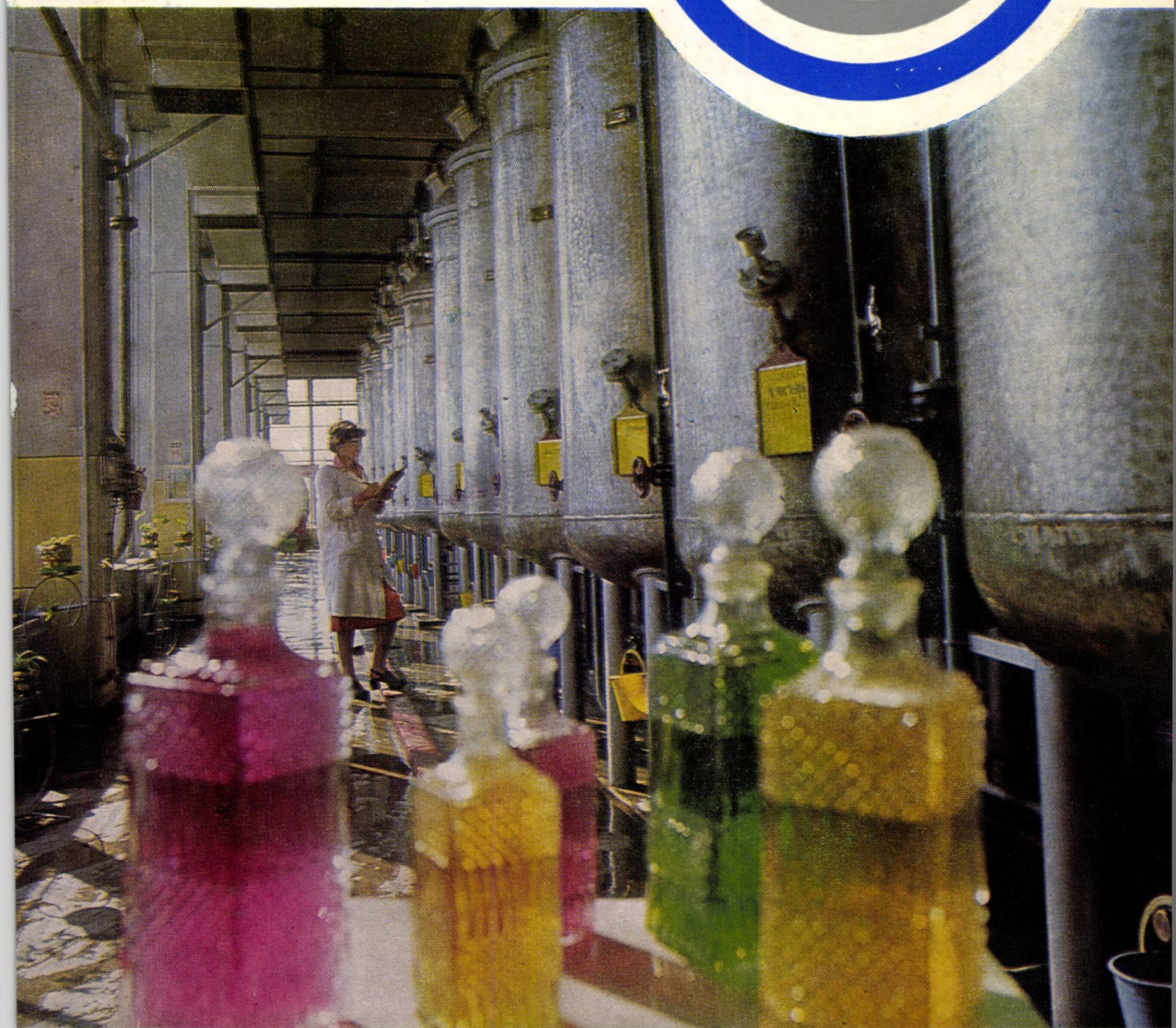
1446 04

revista de chimie

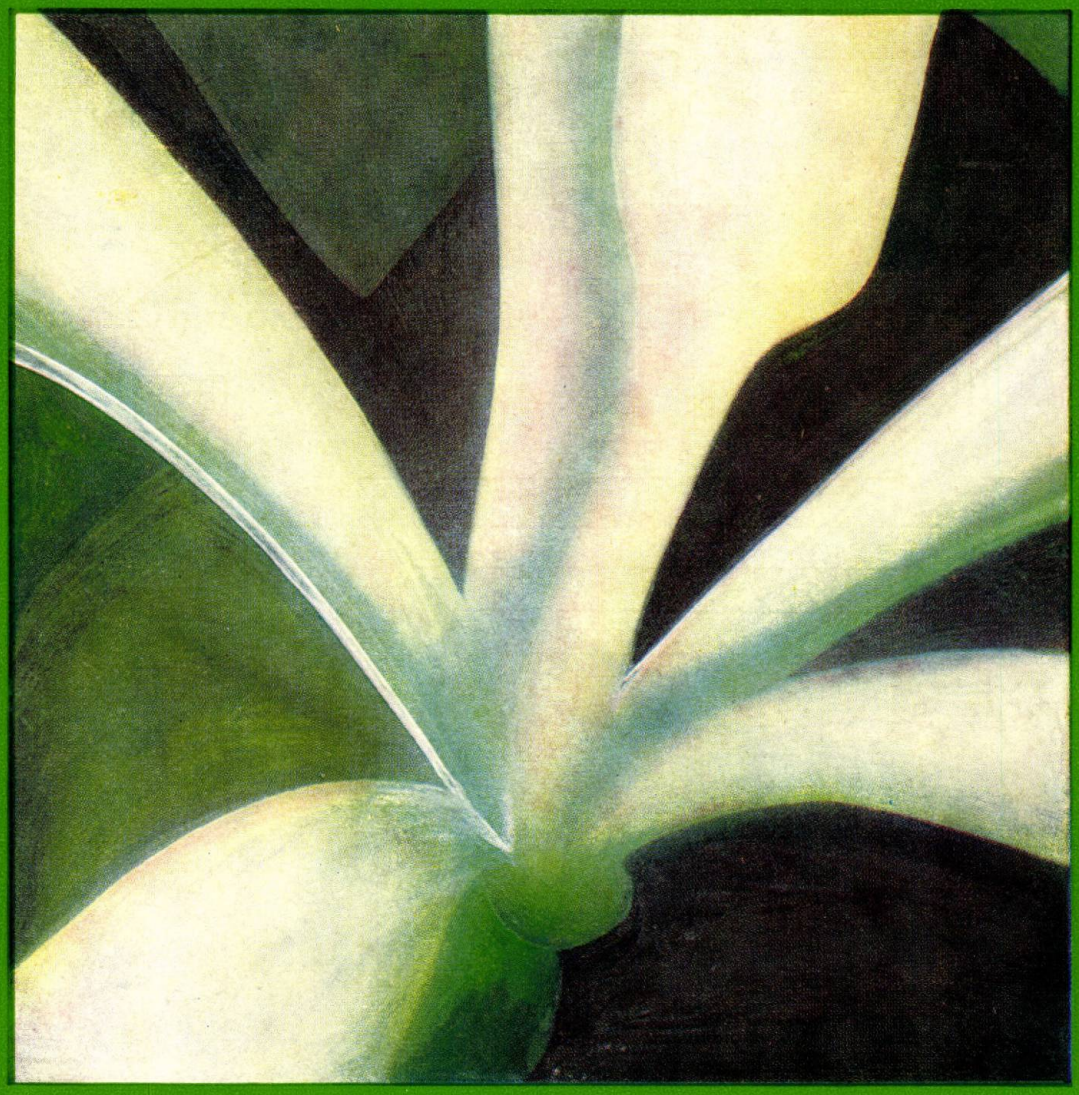
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1984
vol. 35 pag. 385—480
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (5) 385—480 (1984)

5



PRODUSE COSMETICE



LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:
Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

mai 1984
vol. 35, pag. 385—480
Chem. Abs.:
RCBUAU 35(5) 385—480 (1984)

5

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

C. A. COCIAŞU, G. POP şi A. PAPPIA
Tendinţe în chimizarea gazului de sinteză 389

I. SEBE şi D. IONESCU
Azonaftoli şi pigmenţi derivaţi 395

C. IONESCU şi K. CHAUDHURI
Influenţa reacţiilor de hidrocracare în procesul de reformare catalitică 400

G. GHERASIM, I. AGHERGHINEI şi I. ZUGRĂVESCU
,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina. V. Metode rapide de determinare a parametrilor cinetici ai reacţiei de descompunere termică a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei 404

I. PREJMEREANU
Efectul substituenţilor aromatici si raportul izomerilor *cis-trans* la albitorii optici de tip stilbentriazinic 407

I. BOLOCAN, H. FLORESCU, A. BOERU şi F. CUIBAN
Influenţa presiunii asupra pirolizei industriale a amestecurilor de etan—propan 411

G. NIAC
Metodă cinetică de determinare a izotermelor de adsorbţie. Erori şi corecţii 415

D. CIOBANU şi A. CECAL
Cinetica extracţiei unor elemente cu ulei de tall 420

R. S. SAXENA, A. GUPTA şi K. C. GUPTA
Termodinamica şi stabilitatea complecşilor de Zn (II), Cd(II) şi Pb(II) cu acid ditiodipropionic 424

S. STERNBERG, V. BRÂNZOI, I. APĂTEANU, C. DOBOŞ şi E. COMĂNESCU
Influenţa diferiţilor expanderi asupra performanţelor acumulatorului plumb—acid sulfuric folosind tehnica microelectrodului 427

I BALASANIAN, M. FATHI, D. SUTIMAN şi L. SUTIMAN
Influenţa compoziţiei fazei gazoase la calcinare asupra proprietăţilor catalizatorului pentru oxidarea SO_2 434

I. SIMINICEANU şi L. NEGELSCHI
Modelarea reactorului de sinteză a ureei 437

V. DUMITRESCU şi N. DUMITRESCU
Studiul spectrofotometric şi conductometric al formării complecşilor wolframului cu reactivi polifenolici 440

I. LUCACI, C. STRUSIEVICI şi S. STOICOVICIU
Determinarea suprafeţei specifice efective de cupru din catalizatori, prin tehnică cromatografică în pulsuri 444

L. MÁRTONY şi A. NIMARĂ
Determinarea polarografică a molibdenului (VI) 447

V. ONIGA, V. PRĂVARIU şi C. DĂNILĂ
Influenţa condiţiilor de margine asupra tensiunilor din plăcile cilindrice subţiri ale rezervoarelor metalice 450

SCURTE COMUNICĂRI

D. ROBESCU, T. PETROVICI, I. CONSTANTINESCU
Surse de erori în calculul coeficientului de transfer al oxigenului din aer în apă 456

T. HODIŞAN, E. MORARU şi C. LITEANU
Utilizarea amestecurilor de faze staţionare la separarea unor aminoacizi 458

• Cronică 388 • Documentare 468
• Noutăţi pe meridiane 459 • Recenzii 394, 399, 403, 414, 419, 426, 443, 449

COPERTA: Întreprinderea de Produse Cosmetice „Miraj" Bucureşti. Instalaţia pentru apă de colonie.

CONTENTS

C. A. COCIAȘU, G. POP, A. PAPPIA

Trends in the Chimization of Synthesis Gas 389

I. SEBE, D. IONESCU

Azanaphtols and Derivated Pigments 395

C. IONESCU, K. CHAUDHURI

Influence of Hydrocraking Reactions on the Catalytic Reforming Process 400

G. GHERASIM, I. AGHERGHINEI, I. ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxyacriloil)hidrazine. V. Rapid Methods for the Determination of the Kinetic Parameters of the 1.2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazine Thermal Decomposition Reaction 404

I. PREJMEREANU

Effect of Aromatic Substituents and Ratio of Cis-trans Isomers in Stilbentriazinic Type Optical Bleaching Agents 407

I. BOLOCAN, H. FLORESCU, A. BOERU, F. CUIBAN

Influence of Pressure on the Industrial Pyrolysis of Ethane-propane Mixtures 411

G. NIAC

Kinetic Method for the Determination of Adsorption Isotherms. Errors and Corrections 415

D. CIOBANU, A. CECAL

Kinetics of Some Elements Extraction with Tall Oil 420

R. S. SAXENA, A. GUPTA, K. C. GUPTA

Thermodynamics and Stability of Zn(II), Cd(II) and Pb(III) Complexes with Dithiodipropionic Acid 424

S. STERNBERG, V. BRÂNZOI, I. APĂTEANU, C. DOBOȘ, E. COMĂNESCU

Influence of Various Expanders on the Performances of the Lead-sulphuric Acid Cell by the Microelectrode Technique 427

I. BALASANIAN, M. FATHI, D. SUTIMAN, L. SUTIMAN

Influence of Gaseous Phase Compositionon at Calcination on the SO_2 Oxidation Catalyst Properties 434

I. SIMINICEANU, L. NEGELSCHI

Modelling of the Reactor for Ureea Synthesis 437

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU

Stereophotometric and Conductometric Study of the Forming of Wolfram Complexes with Polyphenolic Reactives 440

I. LUCACI, C. STRUSIEVICI, S. STOICOVICIU

Determining of Copper Effective Specific Surface from Catalysts by Pulse Chromatography 444

L. MÁRTONY, A. NIMARĂ

Polarographic Determination of Molibdenum (VI) 447

V. ONIGA, V. PRĂVARIU, C. DĂNILĂ

Influence of Margin Conditions on the Tensions from Metallic Tanks Thin Cyllindrical Plates 450

BRIEF REPORTS

D. ROBESCU, T. PETROVICI, I. CONSTANTINESCU

Sources of Errons in the Calculus of the Transfer Coefficient of Oxygen from Air into Water 456

T. HODIȘAN, E. MORARU, C. LITEANU

Use of Stationary Phases Mixture to the Separation of Some Aminoacids 458

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Cover: Cosmetics Plant „Miraj"—Bucharest. Installation for Eau de Cologne

СОДЕРЖАНИЕ

К. А. КОЧИАШУ, Г. ПОП, А. ПАППЬЯ

Тенденции в химизации синтез-газа 389

И. СЕБЕ, Д. ИОНЕСКУ

Азонафтолы и производные пигменты 395

К. ИОНЕСКУ, К. ЧАУДУРИ

Влияние реакций гидрокрекинга в процессе каталитического реформинга 400

Г. ГЕРАСИМ, И. АГЕРГИНЕЙ, И. ЗУГРЭВЕСКУ

1,2-бис(3-карбоксиакрилоил)гидразин. V. Скоростные методы определения кинетических параметров реакции термического разложения 1,2-бис(3-карбоксиакрилоил гидразина 404

И. ПРЕЖМЕРЯНУ

Эффект ароматических заместителей на соотношение цис-трансизомеров у оптических отбелителей стильбентриазинового типа 407

И. БОЛОКАН, Х. ФЛОРЕСКУ, А. БОЕРУ, Ф. КУЙБАН

Влияние давления на промышленный пиролиз этан-пропановых смесей 411

Г. НЬЯК

Кинетический метод определения изотерм адсорбции. Погрешности и корректировки 415

Д. ЧОБАНУ, А. ЧЕКАЛ

Кинетика экстракции некоторых элементов талловым маслом 420

Р. С. САКСЕНА, А. ГУПТА, К. К. ГУПТА

Термодинамика и стабильность комплексов Zn(II), Cd(II)и Pb(III) с дитиодипропионовой кислотой 424

С. ШТЕРНБЕРГ, В. БРЫНЗОЙ, И. АПЭТЯНУ, К. ДОБОШ, Е. КОМЭНЕСКУ

Изучение влияния различных экспандеров на показатели свинцового аккумулятора при помощи техники микроэлектрода 427

И. БАЛАСАНЬЯН, М. ФАТИ, Д. СУТИМАН, Л. СУТИМАН

Влияние состава газовой фазы при кальцинировании на свойства катализатора окисления SO_2 434

И. СИМИНИЧЕАНУ, Л. НЕГЕЛСКИЙ

Изменение синтезирующего реактора мочевины 437

В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ

Спектрофотометрическое и кондуктометрическое изучение образования комплексов вольфрама с полифенольными реактивами 440

И. ЛУКАЧ, К. СТРУСЬЕВИЧ, С. СТОИКОВИЧУ

Определение эффективной удельной поверхности меди в катализаторах с помощью хроматографии в пульсах 444

Л. МАРТОНИ, А. НИМАРЭ

Полярографическое определение молибдена (VI) 447

В. ОНИГА, В. ПРЭВАРЮ, К. ДЭНИЛЭ

Влияние краевых условий на напряжения в тонких цилиндрических пластинках металлических резервуаров 450

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. РОБЕСКУ, Т. ПЕТРОВИЧ, И. КОНСТАНТИНЕСКУ

Источники ошибок в расчете коэффициента передаяи воздушного кислорода в воду 456

Т. ХОДИШАН, Е. МОРАРУ, К. ЛИТЯНУ

Применение смесей стационарных фаз для разделения аминокислот 458

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti Calea Plevnei nr. 139, 12—202, România

Подложка: Предприятие Косметических дродуктов „Мираж"—Бухарест. Установка для одеколона

INHALT

C. A. COCIAŞU, G. POP, A. PAPPIA
Trends in der Synthesegaschemie 389

I. SEBE, D. IONESCU
Azonaphtole und derivierte Pigmente 395

C. IONESCU, K. CHAUDHURI
Einfluss der Hydrokrackungsreaktionen aus dem kathalytischen Reformierungsprozess 400

G. GHERASIM, I. AGHERGHINEI, I. ZUGRĂVESCU
1,2-Bis-(3-Carboxyakryloyl)hydrasin. V. Schnelle Methoden zur Bestimmung der kinetischen Parameter der thermischen Zersetzungsreaktion des 1.2-Bis(3-Carboxyacryloyl)hydrasins 404

I. PREJMEREANU
Wirkung der aromatischen Substituenten und das Verhältnis der Cis-Trans-Isomere bei den optischen Aufhellern vom stilbentriazinischen Typ 407

I. BOLOCAN, H. FLORESCU, A. BOERU, F. CUIBAN
Einfluss des Druckes auf die grosstechnische Pyrolyse der Ethan-Propan-Mischungen 411

G. NIAC
Kinetische Methode zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen. Fehler und Verbesserungen 415

D. CIOBANU, A. CECAL
Kinetik der Extraktion einiger Elemente mit Tallöl 420

R. S. SAXENA, A. GUPTA, K. C. GUPTA
Thermodynamik und Stabilität der Zn(II)-, Cd(II)- und Pb(III)-Komplexverbindungen mit Dithiodipropionsäure 424

S. STENBERG, V. BRÂNZOI, I. APĂTEANU, C. DOBOŞ, E. COMĂNESCU
Einfluss verschiedener Treibstoffe auf die Leistungen des Blei-Schwefelsäureakkumulators mit Hilfe der Microelektrodentechnik 427

I. BALASANIAN, M. FATHI, D. SUTIMAN, L. SUTIMAN
Einfluss der Zusammensetzung der Gasphase bei der Verbrennung auf die Eigenschaften des Kathalysators für die Oxydation des SO_2 434

I. SIMINICEANU, L. NEGELSCHI
Modellierung des Reaktors für die Synthese des Harnstoffs 437

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Spektrophotometrische und konduktometrische Untersuchung der Bildung der Wolframkomplexe mit Polyphenolreaktiven 440

I. LUCACI, C. STRUSIEVICI, S. STOICOVICIU
Bestimmung der spezifischen effektiven Kupferoberfläche der Kathalysatoren mit Hilfe der pulschromatographischen Technik 444

L. MÁRTONY, A. NIMARĂ
Polarographische Bestimmung des Molibdens (VI) 447

V. ONIGA, V. PRĂVARIU, C. DĂNILĂ
Einfluss der Randbedingungen auf die Spannungen in dünnen Zilinderplatten der metallischen Behälter 450

KURZBERICHTE

D. ROBESCU, T. PETROVICI, I. CONSTANTINESCU
Fehlerquellen in der Berechnung des Übertragungskoeffizienten des Sauerstoffs aus der Luft ins Wasser 456

T. HODIŞAN, E. MORARU, C. LITEANU
Verwendung der Stationärphasengemische zur Trennung einiger Aminosäuren 458

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

Titelbild: Das Kosmetiksunternehmen „Miraj"—Bukarest Kölnischwasseranlage

SOMMAIRE

C. A. COCIAŞU, G. POP, A. PAPPIA
Tendances dans le traitement chimique du gaz de synthèse 389

I. SEBE, D. IONESCU
Azonaphtols et pigments dérivés 395

C. IONESCU, K. CHAUDHURI
Influence des réactions de hydrocraquage dans le processus de réformation catalytique 400

G. GHERASIM, I. AGHERGHINEI, I. ZUGRĂVESCU
1.2- bis(3-carboxyacryloi)hydrazine. V. Méthodes rapides de détermination des paramètres cinétiques de la réaction de décomposition thermique de la 1,2-bis(3-carboxyacrylol) hydrazine 404

I. PREJMEREANU
Effet des substituents aromatiques et rapport des isomères cis-trans aux agents de blanchiment optiques de type stilbentriazinique 407

I. BOLOCAN, H. FLORESCU, A. BOERU, F. CUIBAN
Influence de la pression sur la pyrolyse industrielle des mélanges éthane-propane 411

G. NIAC
Methode cinétique de détermination des isothermes d'adsorption. Erreurs et corrections 415

D. CIOBANU, A. CECAL
Cinétique de l'extraction de quelques élements à l'huile de tall 420

R. S. SAXENA, A. GUPTA, K. C. GUPTA
Themodynamique et stabilité des complexes de Zn(II), Cd(II) et Pb(III) à acide dithiodipropionique 424

S. STENBERG, V. BRÂNZOI, I. APĂTEANU, C. DOBOŞ, E. COMĂNESCU
Etude des différents expanders sur les performances de l'accumulateur plomb-acide sulfurique en employant la technique de la microélectrode 427

I. BALASANIAN, M. FATHI, D. SUTIMAN, L. SUTIMAN
Influence de la composition de la phase gaseuse à la calcination sur les propriétés du catalysateur pour l'oxydation du SO_2 434

I. SIMINICEANU, L. NEGELSCHI
Modélage du réacteur de synthèse de l'urée 434

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Etude spectrophotométrique et conductométrique de la formation des complexes du wolfram à réactifs polyphénoliques 440

I. LUCACI, C. STRUSIEVICI, S. STOICOVICIU
Détermination de la surface spécifique effective de cuivre des catalyseurs, par technique chromatographique en pouls 444

L. MÁRTONY, A. NIMARĂ
Détermination polarographique du molibdène (VI) 447

V. ONIGA, V. PRĂVARIU, C. DĂNILĂ
Influence des conditions limite sur les tensions des plaques cylindriques minces des réservoires métalliques 450

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. ROBESCU, T. POPOVICI, I. CONSTANTINESCU
Sources d'erreurc dans le calcul du coefficient de transfert de l'oxygène de l'air en eau 456

T. HODIŞAN, E. MORARU, C. LITEANU
L'utilisation des mélanges de phases stationnaires pour la séparation de quelques aminoacides 458

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

Couverture: Entreprinse de produits cosmetiqus „Miraj"—Bucarest Installation pour eau de Cologne

cronică

În ziua de 23 martie 1984, s-a desfășurat la Brazi-Ploiești simpozionul intitulat ,,Cerințe și rezultate în procesul de recuperare, recondiționare și reintroducere în circuitul economic a subproduselor și materialelor refolosibile", organizat de comisia inginerilor și tehnicienilor din Combinatul Petrochimic, Brazi.

Această manifestare se înscrie în cadrul acțiunilor prioritare ale activității economice de recuperare și valorificare a materialelor refolosibile, impuse de necesitatea de lărgire a bazei interne de materii prime, de gospodărire cu maximă eficiență a acesteia, precum și de introducere în circuitul economic, într-o proporție mai mare, a materialelor rezultate din procesul de producție.

La această acțiune au participat specialiști și cadre de conducere din secțiile productive și laboratoarele C.T.C. ale Combinatului Petrochimic, Brazi, precum și cercetători din Secția Cercetare ICECHIM — Brazi. La lucrările simpozionului au fost invitați și cercetători din cadrul altor institute de profil.

La simpozion au fost prezentate comunicări care au abordat unele aspecte și căi de valorificare superioară a subproduselor și produselor secundare rezultate în diferite tehnologii ale combinatului.

În comunicarea intitulată ,,Aspecte privind activitatea de recuperare, recondiționare și reintroducere în circuitul economic a subproduselor și materialelor refolosibile în Combinatul Petrochimic, Brazi", autor N. Popa, s-au prezentat sintetic principalele direcții de valorificare a subproduselor și produselor secundare. În acest context, a fost evidențiat aportul secției de cercetare ICECHIM — Brazi prin elaborarea de noi tehnologii de valorificare superioară a subproduselor și produselor secundare din combinat.

În cadrul comunicării intitulate ,,Utilizarea zeoliților indigeni ca agenți de antiblocare" elaborată în cadrul secției ICECHIM — Brazi, colectiv G. Andrei, S. Piță, A. Cîmpeanu, V. Constantinescu, M. Popescu, E. Anton, C. Andrei, V. Dobrescu, s-au prezentat rezultate ale cercetărilor de înlocuire a agentului de antiblocare pentru polietilenă, provenit din import, cu zeoliți fabricați experimental de Centrul de Cercetare, Rîmnicu-Vîlcea. Comunicarea intitulată ,,Antioxidanți românești utilizați în stabilirea polietilenei de joasă densitate", colectiv C. Andrei, A. Ionescu, V. Tomescu, V. Dobrescu, a prezentat unele rezultate obținute de Secția ICECHIM — Brazi în cadrul cercetărilor orientate în direcția înlocuirii antioxidanților și stabilizatorilor pentru polietilenă, proveniți din import, cu produse indigene.

Cercetări efectuate de colectivul C. Pandele, C. Andrei, A. Popa, H. Florescu, Gh. Ionescu, D. Nicolescu, A. Boeru și prezentate în comunicarea ,,Inhibitor de polimerizare obținut din subprodusele de la instalația OSBF" au permis fabricarea industrială, la Combinatul Petrochimic, Brazi, a unui inhibitor de polimerizare indigen cu eficiență ridicată la inhibarea polimerizării în procesele de separare din instalații de piroliză și de obținere a izoprenului prin separare din fracția C_5.

,,Cercetări privind posibilitățile de valorificare superioară a fracțiilor reziduale de polialchilbenzen de la instalațiile de izopropilbenzen", efectuate și comunicate de colectivul I. Vlad, G. Ionescu, Z. Moldovan, E. Scrobotă, au condus la stabilirea bazei de materii prime pentru obținerea hidrochinonei de calitate foto.

Cercetările efectuate în cadrul Secției ICECHIM — Brazi pentru ,,Valorificarea amestecurilor de dimetilesteri ai acizilor ftalici din produsele secundare rezultate în procesul de fabricație a DMT-ului", colectiv G. Negulescu, I. Suciu, M. Niță, G. Voicu, T. Măgăreață, s-au concretizat în stabilirea posibilității de utilizare a amestecului DMT — DMI în industria de fibre sintetice și a rășinilor poliesterice.

Unele rezultate ale cercetărilor efectuate la ICITPR-Ploiești asupra posibilităților de obținere a cărbunilor activi au fost prezentate în cadrul comunicării ,,Utilizarea cocsului de gudron acid la fabricarea cărbunilor activi", autor A. Georgescu (ICITPR); aceste rezultate au evidențiat posibilitatea de obținere a unor cantități sporite de cărbune activ din cocsul de gudron, conducînd la importante economii de masă lemnoasă.

În cadrul comunicării ,,Preocupări pentru valorificarea produselor secundare și a reziduurilor rezultate în procesele de prelucrare a țițeiului", colectiv G. Barcan, T. Anghel, E. Stoica, s-au prezentat schematic principalele direcții de valorificare superioară a unor produse secundare rezultate în diferite procese de prelucrare a țițeiului la Combinatul Petrochimic, Brazi.

Comunicările prezentate au evidențiat o înaltă ținută științifică a cercetărilor abordate.

Lucrările simpozionului au prilejuit un larg schimb de impresii între specialiștii din instalațiile petrochimice din Combinatul Petrochimic, Brazi și cercetătorii ICECHIM, în direcția valorificării superioare a subproduselor și produselor secundare rezultate în diferite tehnologii petrochimice.

E. MOLDOVAN

CORNELIU-ANTON COCIAȘU
GRIGORE POP
ALEXANDRU PAPPIA

Tendințe în chimizarea gazului de sinteză

C.Z.: 662.76: 547.21

Reducerea consumului de hidrocarburi, ca materii prime pentru industria chimică și combustibili, ca urmare a creșterii prețurilor, a adus în atenția specialiștilor posibilitatea utilizării superioare a cărbunilor, respectiv, a gazului de sinteză obținut prin gazificarea acestuia. Pornind de la acest gaz, prin utilizarea unor tehnologii adecvate, datorită elaborării unor catalizatori noi, se pot sintetiza majoritatea compușilor organici în condiții economice competitive cu materiile prime tradiționale. Sînt prezentate tendințele de chimizare a gazului de sinteză pe plan mondial și în țara noastră.

The reduction of hydrocarbons consumption as raw materials for the chemical industry and fuels, as a consequence of price increases drew the specialists attention towards the possibility of turning to better account of coal and of the synthesis gas obtained by coal gasification, respectively. Starting from this gas, by using adequate technologies, most organic compounds can be synthesized under competitive economic conditions from traditional raw materials due to some new catalysts.

В результате роста цен, снижение расхода углеводородов в качестве сырья для химической промышленности и горючего привело внимание специалистов на возможность использования угля и технологического газа от газификации угля. Исходя из этого газа, с помощью соответствующих техник, можно синтетизировать большинство органических соединений из традиционного сырья в условиях экономически конкурентоспособных, благодаря получению новых катализаторов.

Criza mondială de energie și de materii prime, în special de hidrocarburi, declanșată în anul 1973, ca urmare a escaladării prețurilor, cît și a epuizării treptate a acestora, a determinat reevaluarea unor combustibili solizi fosili, cum sînt cărbunii, care se găsesc în scoarța terestră în cantități mari (circa 81%) comparativ cu petrolul (circa 17%) și gazele naturale (circa 2%) [1].

În prezent, se are în vedere utilizarea rațională a materiilor prime energetice — petrolul și gazele naturale — prin substituirea cu cărbune, atît pentru scopuri energetice, cît și pentru realizarea produselor petrochimice. Din punct de vedere tehnologic, carbochimia va putea înlocui complet petrochimia, într-un viitor nu prea îndepărtat, printr-un flux tehnologic modificat, față de cel folosit, în prezent, în cazul prelucrării petrolului și a gazelor naturale.

Prin măsurile adoptate în țara noastră, treptat, instalațiile care produc energie termică și electricitate vor folosi ligniți în locul combustibililor lichizi, aceștia supunîndu-se pirolizei, pentru obținerea de materii prime de bază, pentru industria petrochimică.

Chim. CORNELIU-ANTON COCIAȘU, Ministerul Industriei Chimice. Dr. ing. GRIGORE POP și ing. ALEXANDRU PAPPIA, ICECHIM—București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

De asemenea, gazele naturale utilizate, în prezent, ca amorsant pentru aprinderea focarelor și întreținerea arderilor, se vor substitui cu gaz de gazogen, obținut tot din ligniți.

Prin combustia directă a cărbunilor, randamentul energetic este scăzut, în timp ce, prin gazificare, randamentul atinge 70—80% din potențialul cărbunelui supus transformării. Gazificarea cărbunilor, chiar inferiori, prezintă unele avantaje, prin faptul că se obține un gaz ușor de mînuit și de transportat prin rețeaua de conducte existente, cu posibilități de automatizare, cu un domeniu mare de aplicații (gazochimia). Datorită acestor avantaje, procedeul care predomină în transformarea cărbunilor în materie primă pentru industria chimică este gazificarea. Cărbunii, prin gazificare, dau gaze combustibile (energetice) sau tehnologice, compuse, în principal, din monoxid și dioxid de carbon, hidrogen și, după procedeul aplicat, cantități variabile de metan și omologi.

Procesele tehnologice de gazificare a cărbunilor, elaborate și perfecționate în ultimii ani, urmăresc transformarea acestora într-un gaz, în care să fie concentrată cea mai mare parte a energiei materiei prime de plecare. Prin gazificarea cărbunilor, mai ales inferiori, se urmărește îmbunătățirea randamentului general energetic al acestora.

În funcție de metodele de gazificare utilizate, se pot obține combustibili cu putere calorifică mică (circa 1200 kcal/Nm³) sau mare (2700—3600 kcal/Nm³). Ultimul poate fi folosit ca gaz de oraș sau se poate metaniza, la gaz natural sintetic (singaz), care se poate distribui prin rețeaua de conducte.

Gazul obținut prin injecție de oxigen se poate utiliza pentru fabricarea hidrogenului, a amoniacului, a hidrocarburilor superioare, prin sinteza Fischer-Tropsch sau a unor compuși organici cu conținut de oxigen (metanol, alcooli oxo etc.). Practic, din gazul de sinteză, prin procese catalitice, se pot sintetiza majoritatea compușilor chimici organici, ca metanol, amoniac, hidrogen, hidrocarburi (etilenă, propilenă, butan, butadienă etc.), acetilenă, oxo-alcooli etc., sau combustibili lichizi, ca benzina sintetică (lichefiere indirectă).

În tabelul 1, se prezintă caracteristicile principale ale gazului de sinteză obținut prin gazificarea cărbunilor, comparativ cu cel obținut din metan sau produse petroliere [1].

Din tabelul 1, se vede cum compoziția produsului primar (gaz brut) depinde, în mare măsură, de materia primă supusă gazificării.

În tabelul 2, se prezintă comparativ cele mai importante procedee de gazificare a cărbunilor, care se aplică deja în instalații de mare capacitate [2].

Compoziția gazului brut din cărbuni depinde, în special, de procedeul de gazificare aplicat și mai puțin, de materia primă, după cum se arată în tabelul 3 [3—5]. Parametrul cel mai important care caracterizează gazul brut este raportul H_2/CO, care variază mult de la o materie primă la alta, după cum s-a arătat în tabelul 1. Totuși, raportul dorit depinde de utilizarea ce se dă gazului, întrucît majoritatea sintezelor chimice pleacă de la hidrogen și/sau monoxid de carbon, la care mai participă, în unele cazuri, și un alt reactant (de exemplu, azotul, în cazul sintezei amoniacului). Obținerea gazului de sinteză cu un anumit raport H_2/CO din gazul brut rezultat de la gazificarea cărbunilor, în funcție de scop, necesită ajustarea acestui raport, după cum se arată în tabelul 4, și îndepărtarea impurităților nedorite, ca dioxidul de carbon și compușii cu sulf.

Condiția de bază cu privire la puritatea gazului de sinteză, în vederea utilizării lui în scopuri chimice,

Tabelul 1

CARACTERISTICILE GAZULUI DE SINTEZĂ OBȚINUT PRIN GAZIFICAREA CĂRBUNILOR, A METANOLULUI ȘI A PRODUSELOR PETROLIERE

Nr. crt.	Materia primă	Procedeul de gazificare	Compoziția medie a gazului brut, % vol.				Raport H_2/CO
			H_2	CO	CO_2	inerte	
1	Metan	Reformare	75	13	10	2	5,8
2	Nafta	Reformare	71	15	12	2	4,7
3	Ulei	Oxidare parțială	46	47	4	3	0,98
4	Cărbune	Oxidare parțială	31	58	5	6	0,53

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE CELE MAI IMPORTANTE PROCEDEE DE GAZIFICARE

	Koppers-Totzek, în pulbere	Winkler, în suspensie	Lurgi, pat fix
Presiunea, bar	1	1	20—30
Temperatura de reacție, °C	1400—1500	850—1000	700—850
Temperatura de evacuare a gazelor. °C	1400—1500	850—1000	300—650
Tipul de curgere	echicurent	pat fluidizat	contra-curent
Timp de staționare:			
— gaz, h	circa 1—3	circa 3,5	circa 15
— solid, s	ca gaz	0,3—0,8	1—1,5
Granulație	0—0,1	0—8	5—25, 3—15
Tip de carbune, mm	toate	preferat lignit	toate

Tabelul 3

COMPOZIȚIA GAZULUI BRUT, OBȚINUT DIN CĂRBUNE PRIN DIVERSE PROCEDEE DE GAZIFICARE

Nr. crt.	Component, % vol	Lurgi		Winkler		Koppers-Totzek	
		lignit	huilă	lignit	huilă	lignit	huilă
1	CO_2	30,1	32,7	14,3	24,0	11,7	10,2
2	CO	19,7	17,0	45,5	31,6	60,0	39,4
3	H_2	37,2	39,2	36,4	41,0	26,1	28,2
4	N_2+Ar	0,3	1,4	1,1	2,0	1,9	1,8
5	CH_4	11,8	8,5	2,4	1,0	0,1	0,1
6	H_2S+COS	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
7	C_mH_n	0,4	0,6	—	—	—	—

o constituie conținutul compușilor cu sulf, care sînt otrăvuri pentru catalizatori, și au o acțiune corozivă puternică asupra utilajelor și a conductelor. Astfel, în rețelele de conducte, hidrogenul sulfurat se menține la valoarea maximă de 2 mg/m³, iar, în sintezele unde se utilizează catalizatori de cupru, concentrațiile admise sînt mult mai mici, ca, de exemplu, în cazul sintezei metanolului la presiune joasă, unde sulful total nu trebuie să depășească 0,1 p.p.m.

O serie de impurități, ca acidul cianhidric, acizii, hidrocarburile nesaturate și alte substanțe cu punct de fierbere ridicat nu apar frecvent în condițiile de puritate impuse gazului de sinteză, deoarece acestea se îndepărtează simultan cu celelalte impurități, prin metodele de purificare de bază.

Conținutul de gaze inerte (N_2, Ar, CH_4), este, de asemenea, limitat, din motive economice și se situează la circa 2%. La unele sinteze, se pun condiții și pentru componenții cu oxigen. Astfel, la sinteza amoniacului se solicită ca suma $O_2 + CO + CO_2$ să fie sub 20 p.p.m. [3].

Conținutul în oxizi de azot trebuie să fie redus la minim, deoarece, cu hidrocarburile nesaturate, rezultă combinații periculoase. Hidrogenul destinat pentru

Tabelul 4

COMPOZIȚIA RAPORTULUI H_2/CO, PENTRU DIFERITE SINTEZE

Produsul	Acid acetic	*a)* Oxoalcooli	*b)* Reduceri directe	*c)* Fischer-Tropsch	*d)* Metanol	*e)* Amoniac
Raportul H_2/CO	0—0,02	1,0—1,2	1,3—1,5	1,6—2,3	2,0—2,3	10^5
Reactanți suplimentari	metanol	propilenă	oxizi de fier	dioxid de carbon	dioxid de carbon	hidrogen

NOTA

a) procedeul Monsanto: *b)* procedeele convenționale BASF și Ruhr-Chemie; pentru procedeele mai noi, cum ar fi Shell, raportul poate fi 1,6—1,8; *c)* procedeul Hidrox; *d)* limita inferioară, se referă la sinteza în pat fix; limita superioară, la procedeul Synthol (Sasol); *e)* obținerea metanolului, mai precis, se caracterizează prin raportul $(H_2—CO_2)/(CO + CO_2)$ [5].

hidrogenări trebuie să fie lipsit de oxizi de azot, deoarece, în cazul unor sinteze la presiuni înalte, se poate forma amoniac.

Pentru a răspunde tuturor condițiilor de puritate a gazului de sinteză, sînt necesare mai multe etape de purificare, ce privesc condiționarea, purificarea și separarea gazelor. În acest scop, se utilizează procedee catalitice (conversia CO, COS, metanizare, reformare), procedee de absorbție și adsorbție fizice și chimice, fracționare termică și altele.

Din cele prezentate, se poate deduce că, în cazul gazificării cărbunilor în scopul obținerii gazului de sinteză, instalația de prelucrare a gazelor brute trebuie să fie mai complexă și, deci, mai costisitoare decît în cazul obținerii gazului de sinteză, din materii prime ca metanul și produsele petroliere.

Instalațiile de gazificare sînt legate de investiții importante și de existența unor surse abundente de apă. Totodată, trebuie să se țină seama și de mijloacele de combatere a poluării și de depozitare a cenușilor. Ideal ar fi ca instalațiile de gazificare să fie amplasate lîngă o mină de cărbuni, exploatată la zi, sau gazificarea să se facă subteran. Pentru alegerea tehnologiei optime de prelucrare a cărbunilor la gaz de sinteză, trebuie să se cunoască: conținutul de apă, conținutul de cenușă și compoziția acestora; structura petrografică și conținutul de cărbune nereacționabil.

Cenușile se pot valorifica ca materiale de construcție sau, din ele, se pot extrage metale, ca, de exemplu, aluminiu [6].

În România, sînt în curs cercetări pentru gazificarea cărbunilor în strat fluidizat. În tabelul 5, se prezintă compoziția orientativă a gazului de sinteză, obținut prin gazificarea lignitului de Rovinari, la temperatură de 900°C, cu amestec abur—oxigen, în raport de 90/10% vol.

Această compoziție poate fi modificată, în funcție de cărbunele utilizat și de regimul de gazificare [7].

Numărul combustibililor fluizi și al produselor chimice obținute prin transformarea gazului de sinteză este foarte mare și, practic, se poate obține majoritatea compușilor organici.

Se pot distinge procedee de transformare directă sau indirectă a gazului de sinteză, ca:

— procedee directe, pornind de la gazele de sinteză;

— procedee indirecte, bazate pe metanol, obținut prin hidrogenarea parțială a monoxidului de carbon;

Tabelul 5

COMPOZIȚIA ORIENTATIVĂ A GAZULUI DE SINTEZĂ OBȚINUT PRIN GAZIFICAREA LIGNITULUI DE ROVINARI

Condiții de lucru:	
— temperatura °C	900
— raport abur — oxigen, % vol.	90/10
Compoziția gazului, % vol:	
— CO_2	4—14
— CO	43,8—48
— H_2	29,8—44,6
— CH_4	1,2—2,2
— C_mH_n	—
— O_2	0,8—1,4

— procedee indirecte, care asociază moleculele adiționale cu gazele de sinteză sau cu monoxidul de carbon.

Prima descriere a utilizării gazului de sinteză își are originea în lucrările lui Sabatier, de la începutul acestui secol, care arăta că amestecul de monoxid de carbon și de hidrogen se transformă în metan și apă, în prezența catalizatorului de nichel. Conversia gazului de sinteză la metanol a fost descrisă simultan, de Patard în Franța, și de laboratoarele de la BASF, din R. F. Germania, iar prima instalație industrială a fost pusă în funcțiune în 1923, la Leuna [8].

Prin transformarea gazului de sinteză, în prezența catalizatorilor, se poate obține o mare varietate de combustibili și de produse chimice. O critică ce se aduce acestor procedee este faptul că se formează foarte multe produse secundare și apă [9]. Numai metanul și metanolul sînt produse cu o selectivitate de aproximativ 100%.

Reacția duce, cel mai adesea, la oligomeri, hidrocarburi saturate și nesaturate, alcooli, cu un număr finit de atomi de carbon (pînă la 50).

La Sasolsburg, în Africa de sud, prin utilizare de catalizatori eterogeni pe bază de fier, se obține din gazul de sinteză, prin gazificarea cărbunilor, un număr mare de produse organice, care se pot folosi drept combustibili sau compuși de bază în chimia organică.

Sinteza metanolului din gaz de sinteză are loc la temperaturi și presiuni joase, respectiv, 270°C și 50—100 at (în funcție de cantitatea de CO_2) în prezență de catalizator ternar (Cu—Zn—Al) [10].

Reacțiile care au loc sînt:

$$2H + CO_2 \rightleftarrows CH_3HO$$

$$3H_2 + CO_2 \rightleftarrows CH_4OH + H_2O$$

În tabelul 6, se indică consumurile de cărbuni și apă pentru obținerea unei tone de metanol [6].

Tabelul 6

CONSUMURILE DE CĂRBUNI ȘI APĂ, PENTRU O TONĂ DE METANOL

Cărbune cu 9% umiditate, t/t	1,81
Apă pentru alimentarea cazanelor, m^3/t	3,86
Lignit cu 58,9% umiditate, t/t	4,58
Apă pentru alimentarea cazanelor, m^3/t	1,68

În tabelul 7, se prezintă datele pentru obținerea metanolului prin diverse procedee de gazificare [6].

Tabelul 7

DATE PRELIMINARE, PENTRU PROCEDEELE DE OBȚINERE A METANOLULUI PRIN GAZIFICAREA CĂRBUNILOR

	Koppers-Totzek	Lurgi	Texaco	Winkler
Metanol, t/zi	5 000	5 000	5 000	5 000
Cărbuni, t/zi	10 270	8 470	8 430	10 950
Eficiență termică, %	41,9	50,6	50,7	39
Consum de oxigen, t/zi	5 480	2 910	6 133	2 711
Investiții *	709	738	716	760
Investiții, în procente, luînd ca bază procedeul Texaco	110	103	100	106

* Investiții în dolari, la nivelul anului 1980.

Metanolul este o materie primă „cap de serie". În următorii ani, va ajunge să ocupe o poziție cheie în industria chimică, atît ca volum, cît și ca întrebuințări. Se poate folosi drept carburant pentru motoarele cu ardere internă, ca atare, sau în amestec cu benzină [11] sau transformat în alte produse. Astfel, se poate converti în metil-*terț*-butileter (MTBE), cu care se poate aditiva benzina, în proporție de 10—20%, avînd ca efect mărirea cifrei octanice cu 2—5 unități și, ca urmare, renunțarea la adăugarea de tetraalchil de plumb [12—15].

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{\text{schimbători de ioni}} \rightarrow H_3C-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

Mobil Research and Development Corporation a elaborat un procedeu prin care metanolul se transformă în benzină sintetică, cu cifra octanică foarte ridicată, în prezența unui zeolit sintetic, numit ZSM-5. Prin acest procedeu, se obține o benzină sintetică cu o cifră octanică Research, neaditivată, de 96,8, similară cu cea obținută prin prelucrarea petrolului [11, 16]. În amestecul de hidrocarburi se regasesc atît alchene, cît și arene, majoritatea cu punct de fierbere în domeniul de distilare a benzinei. Ecuația globală de transformare a metanolului în hidrocarburi se poate reprezenta prin ecuația globală:

$$n\,CH_3OH \longrightarrow (-CH_2-)_n + nH_2O$$

Acest procedeu reprezintă o metodă elegantă de a converti cărbunii, via metanol, în benzină sintetică (lichefiere indirectă).

Prin oxidarea metanolului, se obține aldehida formică, materie primă pentru fabricarea unor rășini și polimeri poliacetilici, cît și a izoprenului, monomerul de bază pentru cauciucul poliizoprenic.

În ultimii ani, s-au realizat sinteze atît din metanol, aldehidă formică cît și direct, din gazul de sinteză, în prezență de catalizatori omogeni și la variații diferite de temperatură și presiune, ducînd la diferiți compuși oxigenați, care astăzi se obțin, în cea mai mare parte, prin procedee petrochimice. În acest sens, s-au realizat tehnologii noi, cu catalizatori omogeni, constituiți din compuși ai metalelor de tranziție, în special, de rodiu și de ruteniu.

Din metanol, printr-o reacție de homologenizare, în prezență de catalizatori complecși, se obține alcoolul imediat superior, etanolul [17, 18]:

$$CH_3OH + 2H_2 + CO \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

Etanolul se mai poate obține, prin următoarea metodă, care poate fi promițătoare [19]:

$$CH_3OH + 3CO + H_2O \xrightarrow[Co-ThO_2/suport]{t = 210°C;\ p = 100\ bari} \rightarrow CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

Prin utilizarea de zeoliți sintetici, se pot obține, din metanol, cu o mare selectivitate, olefine cu masa moleculară mică [20].

$$2CH_3OH \longrightarrow H_2C = CH_2 + 2H_2O$$

$$3CH_3OH \longrightarrow H_2C = CH-CH_3 + 3H_2O$$

Etilena și propilena sînt materii prime de bază, pentru obținerea unor monomeri prin dimerizare sau codimerizare (butadienă și izopren), stiren, clorură și acetat de vinil, acrilonitril, oligomeri C_8-C_{12}, pentru fabricarea detergenților biodegradabili sau polimeri — poliolefine, cauciuc C_2-C_3, poli(acetat de vinil), poli(clorura de vinil), poli(acrilonitril), poli(stiren) etc.

Metanolul, ca și etanolul, se utilizează ca substrat pentru fabricarea proteinelor monocelulare [21].

În ultimii ani, s-au realizat mai multe metode pentru obținerea etilenglicolului din aldehida formică, via metanol, materie primă pentru obținerea poli(etilenglicolului), din care se fabrică fibre și fire sintetice poliesterice, și utilizat, de asemenea, ca lichid antigel.

După procedeul Chevron, etilenglicolul se obține din aldehida formică, monoxid de carbon și apă. Se formează acid glicolic, care se esterifică la glicolat

de metil. Acesta se reduce la etilenglicol, după suita de reacții [22]:

$$CH_2O + CO + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + CH_3OH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-CH_3OH]{+2H_2} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Etilenglicolul se poate obține și direct, din gazul de sinteză. Firma Union Carbide a studiat obținerea etilenglicolului din gazul de sinteză, în prezența unui catalizator omogen de rodiu, sub formă de diester, la temperatura de 200°C și presiune de 1400—3000 bari. Reacția are loc fără pierderea oxigenului din monoxidul de carbon.

$$2CO + 3H_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Ca propuse secundare, se formează propilenglicol, formiat de metil, etanol, glicerina etc. [22].

Firma Redox a pus la punct un procedeu de obținere a etilenglicolului la presiunea de 70 bari, fără a utiliza catalizatori pe bază de metale nobile sau halogeni corozivi. Selectivitatea procedeului față de carbon, este de 98%, iar randamentul în etilenglicol este de 80—95%. Glicerina rezultată ca subprodus reprezintă 20% [23].

După procedeul Atlantic Richfield, metanolul, ca acetat sau cetat, reacționează cu monoxidul de carbon, în prezența unui catalizator pe bază de paladiu, la oxalatul de dimetil, care se reduce la etilenglicol [22]. Oxalatul de dimetil se poate obține și printr-o reacție de cuplare oxidantă între două molecule de metanol, în prezență de catalizator de paladiu [24].

Obținerea oxoalcoolilor prin hidroformilarea olefinelor cu gaz de sinteză se poate realiza prin mai multe procedee.

În industrie, se solicită mai mult alcoolii primari decît secundari. În acest scop, se utilizează un catalizator de hidrură de carbonil de rodiu trifenilfosfină, care are o activitate pe unitatea de greutate de 100—1000 ori mai mare, decît a catalizatorului convențional, pe bază de cobalt. De asemenea, un avantaj în plus îl constituie faptul că se lucrează la temperaturi și presiuni mai joase. Catalizatorul de rodiu hidroformilează olefinele la aldehide cu lanț normal, în proporție de 95%. Datorită consumului energetic minim, prin acest procedeu se poate balanța costul etilenei carbochimice.

Prin aplicarea acestui procedeu de hidroformilare, se deschid noi perspective de fabricare a alcoolilor, plecînd de la olefine superioare C_4—C_{20}, obținute din etilenă sau propilenă carbochimică.

Acidul formic, pe lîngă utilizările tradiționale, se folosește, în cantități mari, pentru conservarea cerealelor și a nutreturilor pentru animale.

În ultimii ani, s-au elaborat metode industriale de obținere a acidului formic, prin hidroliza formiatului de metil, după procedeele elaborate de firmele Scientific Design-Bethlehem Steel și BASF [25]. Formiatul de metil se obține prin carbonilarea metanolului, printr-o cataliză omogenă, în prezență de metoxid de sodiu:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[70°C]{CH_3ONa} HCOOCH_3$$

$$HCOOCH_3 + H_2O \longrightarrow HCOOH + CH_3OH$$

Acidul acetic, un produs de mare tonaj, se fabrică prin carbonilarea metanolului, după procedeul Monsanto, la temperatură de 200—270°C și presiuni pînă la 30 bari, în prezența unui catalizator de rodiu [26].

Acetatul de vinil, materia primă pentru obținerea poli(acetatului de vinil) și a unor copolimeri, se poate obține, împreună cu anhidrida acetică, din metanol, monoxid de carbon și acid acetic, după procedeul elaborat de Halcon International [27]. În acest procedeu, metanolul se esterifică cu acidul acetic la acetat de metil, care reacționează cu monoxid de carbon la anhidridă acetică, și, mai departe, cu gaz de sinteză. Se obține etilidendiacetat, care se crachează la acetat de vinil și acid acetic. Acidul acetic se recirculează în proces:

$$CH_3OH + CH_3OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-COOCH_3 + CO \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O\begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COCH_3 \end{matrix} + CH_3COOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-CH_2-COOH} CH_3-CH\begin{matrix} \diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-CH_3COOH}$$

$$\longrightarrow CH_2=CH-COOCH_3$$

Sinteza olefinelor se poate realiza prin procedeul Fischer-Tropsch, direct din gazul de sinteză. Prin această tehnologie, se pot obține carburanți sintetici (hidrocarburi lichide), din cărbuni inferiori, la presiuni de 10—30 at, în prezență de catalizatori adecvați. Se poate lucra și la presiune normală, dar rezultă benzine sintetice, cu cifre octanice mici. Temperaturile de lucru variază între 190—240°C. Catalizatorii pot fi pe bază de fier, cobalt, aluminiu, titan, crom, magneziu etc. Amestecul de hidrocarburi obținut se poate prelucra, după tehnicile obișnuite din rafinării.

În prezent, în diverse laboratoare, se fac cercetări de modificare a catalizatorilor Fischer-Tropsch, prin adaos de diferite metale, oxizi etc., cu scopul de a le conferi o proprietate fizică sau chimică specială. Cu ajutorul acestor catalizatori, se pot obține, selectiv, hidrocarburi alifatice, saturate sau nesaturate, cu lanț scurt de atomi de carbon.

Costurile de investiție, pentru instalațiile de amoniac din cărbuni, sînt de circa două ori mai mari decît pentru o instalație din gaze naturale. Pentru compensarea cheltuielilor de investiții mari ale instalațiilor de amoniac din cărbune, acestea se pot cupla cu alte fabricații, sau cu reducerea directă a minereului de fier.

În țara noastră, cercetările în domeniul hidrogenării monoxidului de carbon au fost orientate spre obținerea de hidrocarburi lichide (parafine, alfaolefine, aromatice). În acest scop s-au folosit catalizatori de fier, modificați cu metale din grupele a VII-a și a VIII-a,

obținuți pe căi convenționale. Catalizatorii astfel obținuți prezintă o compoziție stereochimică bine definită și reproductibilă, granulație mică, fină, suprafață specifică și porozitate mare, datorită temperaturii de calcinare foarte scăzute (100—350°C) [28].

Concluzii

În vederea separării și a chimizării gazului de sinteză obținut prin gazificarea cărbunilor, va trebui să se ia în considerare următoarele:

— să se studieze, în continuare, perfecționarea metodelor de gazificare a cărbunilor, în special inferiori, în vederea reducerii consturilor de exploatare;

— să se cerceteze tehnicile de separare a monoxidului de carbon și a hidrogenului, în special cu ajutorul sitelor moleculare, în vederea utilizării separate a acestora, în diverse procese chimice;

— să se intensifice cercetările pentru elaborarea unor tehnologii perfecționate, pentru prelucrarea produselor rezultate de la gazificarea cărbunilor, în vederea obținerii de combustibili superiori sau produse chimice de bază;

— să se elaboreze noi tipuri de catalizatori, care să ocolească utilizarea de metale nobile sau deficitare, selectivi, care să lucreze la temperaturi și presiuni cît mai scăzute.

Bibliografie

1. * * * Economic Comission for Europe. Ad-hoc Meeting for the Study on the Prospects for the Development of Carbochemistry in the ECC Region-noiembrie 1980.
2. BARON, G. și HAFKE, C., Lurgi Information, **4**, 1978, p. 12.
3. * * * Cercetări preliminare privind alegerea tehnologiei și a amplasamentului pentru uzina-experimentală de gazificare a cărbunilor inferior (ligniți). Ministerul Industriei Chimice—Institutul de Energie Chimică și Biochimică.
4. STAEGE, H., Chem. Ind. (Dusseldorf) **103**, nr. 6, 1980. p. 415.
5. * * * McKEE, D., Contribution to the TVA Ammonia from Coal Sympozium, mai 1979.
6. COCIAȘU, C—A., Lărgirea bazei de combustibili și de materii prime în Republica Socialistă România, prin prelucrarea și chimizarea cărbunilor, CAER, Mamaia, mai 1980.
7. * * * Tehnologii pentru purificarea și condiționarea gazului de sinteză de la gazificarea lignitului, în scopul utilizării în sinteza metanolului și Fischer-Tropsch, proiect de cercetare — Ministerul Industriei Chimice, Institutul Central de Chimie. Institutul de Energie chimică și Biochimică, 1982.
8. NAGEL, V. A., Methanol, Treibstoffe, BASF, 1970.
9. * * * Chem. Eng. 3 noiemb., 1980, p. 23.
10. COCIAȘU, C. A. și DUMITRESCU, A., Rev. Chim., **23**, nr. 6, 1972, p. 339.
11. * * * PAUL, J. K. (editor), Methanol Technology and Application in Motor Fuels, Ed. Noyes Data Corporati on,Park Ridge; New Jersey, S.U.A., 1978.
12. PECCI, G. și FLORIS, T., Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 12, 1977, p. 98.
13. * * * Oil and Gas J. **77**, 1, 1979, p. 76.
14. CHASE, J—D. și WOODS, H. J. Oil and Gas J., **77**, nr. 9, 1979, p. 149.
15. MUJA, I., GOIDEA, D., SĂNDULESCU, D., MĂRCULESCU, N., ANDREESCU, GH., TOMI, P. și GEORGESCU, C., Rev.. Chim. 33, Nr. 10, 1982, p. 903
16. COCIAȘU, C.—A., RUSSU, R., MUJA, I. și GHEORGHE G. Rev. Chim., **32**, nr. 2, 1981, p. 114.
17. WENDER, J., LEVINE, R. și ORCHIN, M., J. Amer. Chem. Soc. **71**, nr. 12, 1949, p. 4160.
18. SCHERWIN, M., Hydrocarbon Processing, **60**, nr. 3, 1981, p. 79.
19. PĂRĂUȘANU, V., COROBEA, M. și MUSCA, G., Economia hidrocarburilor, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1980, p. 519.
20. ANTHONY, R. R. și SINGH, B. B., Hydrocarbon Processing, **60**, nr. 3, 1981, p. 85.
21. COCIAȘU C.—A., Rev. Chim., **26**, nr. 1, 1975, p. 14.
22. PASQUON, I, Chimica e Industria, **59**, nr. 3, 1977, p. 104.
23. * * * Rev. Chim. **32**, nr. 4, 1981. p. 405.
24. * * * Le Mond, Franța, 31 martie, 1982, p. 314.
25. AGNILO, A., și HORLENKO, T., Hydrocarbon Processing, **59**, nr. **11**, 1980, p. 120.
26. COCIAȘU, C—A., Rev. Chim. **24**, nr. 11, 1973, p. 875.
27. SCHERWIN, M., Hydrocarbon Processing, **60**, nr. 3, 1981, p. 79.
28. COCIAȘU, C—A, POP, G. și PAPPIA, A., New Trends in Singas Chemization, International Symposium on Coal Processing, Katowice, Polonia, 24—28 oct., 1983.

Intrat în redacție: 17. X. 1983

recenzii

M. VLASSA, M. STRĂJESCU, M. KEZDI, F. TEODOR. **Cataliza prin transfer interfazic. Aplicații în chimia organică.** Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983, 303p.

Probabil, de la începutul folosirii raționale a solvenților aprotici dipolari în sinteza organică, la începutul deceniului al șaptelea, nici o altă tehnică de lucru nu a mai avut un impact atît de puternic asupra dezvoltării acestui domeniu, ca utilizarea catalizei prin transfer interfazic (CTI). Larga aplicabilitate a metodei, la cele mai diverse tipuri de reacții, posibilitatea eliminării folosirii unor baze foarte tari (Na, K, $NaNH_2$, NaH etc.) în multe cazuri și a condițiilor de anhidrizare avansată a mediului de reacție legate de aceasta, lipsa necesității unor solvenți cu caracteristici speciale și, în sfîrșit, obținerea de randamente ridicate, în majoritatea sintezelor, duc, în ansamblu, la tehnici de lucru simple și economice. Aceste împrejurări explică interesul major stîrnit de CTI — anual apar sute de lucrări consacrate acestei metode — și justifică părerea privind perspectivele deosebite pe care metoda le prezintă, nu numai pentru sintezele de laborator, ci și pentru tehnologiile care se aplică în industrie.

Cartea recenzată este una din primele monografii cuprinzătoare, pe plan mondial, care se referă la această metodă, realizată de oameni de știință din țara noastră.

Volumul cuprinde 19 capitole. După o scurtă introducere, urmează 3 capitole referitoare la aspectele generale și teoretice ale CTI. Dintre acestea, capitolul al 2-lea se referă la cinetica și mecanismul CTI, analizîndu-se factorii care influențează trecerea ionilor — cationii catalizatorului și anionii — dintr-o fază în alta, caracteristicile reacțiilor ionice în medii nepolare, precum și datele cunoscute privind cinetica proceselor ce decurg cu ajutorul CTI. În capitolele al 3-lea și al 4-lea, se dau caracteristicile catalizatorilor ce acționează prin transfer interfazic, ale acelora ce se folosesc în sistem bifazic și ale celor ce acționează în sistem trifazic. Aceste trei capitole furnizau un ansamblu de informații și pot constitui un ghid practic în alegerea catalizatorilor celor mai potriviți pentru a fi folosiți într-un caz sau altul.

Capitolele care urmează se referă la descrierea monografică a aplicațiilor practice, cunoscute pînă în prezent, ale metodei CTI. Astfel, sînt tratate reacțiile de reducere, oxidare, de formare de ilide, de eliminare, adiție, hidroliză, schimb izotopic, de fosforilare, de alchilare și de substituție nucleofilă, ca și condensările de aldehide și transpozițiile realizate cu ajutorul CTI, obținerea unor combinații organo-metalice sau sinteze de produse macromoleculare, precum și utilizarea CTI în sintezele cu participarea carbenelor. În fiecare capitol, se indică, succint, caracteristicile generale ale reacțiilor și condițiile de lucru. Cazurile descrise în literatură sînt prezentate cuprinzător, mai ales în tabele, partea descriptivă a cărții cuprinzînd 57 de tabele. Din indicațiile bibliografice citate, reiese că s-a urmărit literatura de specialitate pînă la nivelul referatelor din Chemical Abstracts din anul 1980.

Este de remarcat traducerea foarte potrivită a termenilor de „Phase transfer catalysis" sau „Phasentransfer — Katalyse" prin cataliză prin transfer interfazic".

Cartea recenzată se recomandă specialiștilor care lucrează în domeniul sintezei organice, în laborator sau industrie, atît pentru ideile și informațiile pe care le prezintă, cît și pentru perspectivele în activitatea proprie, pe care le deschide.

I. P. AMBRUȘ

ION SEBE
DUMITRU IONESCU

Azonaftoli și pigmenți derivați

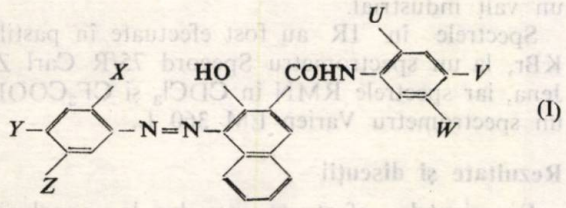
C.Z.: 547.654.3: 667.622.32

În lucrare se prezintă sinteza a trei noi azonaftoli avînd în moleculă grupe sulfonamidice. Azonaftolii sintetizați sînt utilizați drept componente de cuplare în sinteza a șase noi pigmenți azoici, care, aplicați pe PVC, prezintă o bună rezistență la temperatură și migrare, rezistență determinată de grupele sulfonamidice. Structura compușilor sintetizați a fost stabilită prin spectroscopie în IR și RMN.

The paper presents the synthesis of three new azonaphtols having sulphonamidic groups in their molecule. The synthesized azonaphtols were used as coupling parts in the synthesis of six new azoic pigments, which when applied on PVC showed a great resistance at temperature and migration induced by the sulphonamidic groups. The structure of the synthesized compounds was established by IR spectroscopy and NMR.

В работе излагается синтез трех новых азонафтолов, содержащих сульфонамидные группировки в молекуле. Новые азонафтолы применяются как компоненты присоединения при синтезе шести новых азо-пигментов которые испытывались для ПВХ. Благодаря сульфонамидным ругппам эти пигменты обладают хорошей термоустойчивостью и пониженной склонностью к миграции. Структура синтезированных соединений была установлена с помощью ИК и ЯМР спектроскопии.

Compensînd avantajele pigmenților anorganici — durabilitate și putere mare de acoperire, cost relativ scăzut — printr-o putere de colorare mai mare, o mai largă gamă coloristică, nuanțe mai strălucitoare și bine definite, pigmenții organici azoici s-au impus, cunoscînd o continuă dezvoltare. Se știe că proprietățile unui pigment sînt strîns legate de structura lui chimică. Diferiții substituenți grefați pe azocomponentă sau pe cuplantă conferă pigmentului azoic anumite proprietăți. Astfel, de exemplu, grupele carboxiamidice sau sulfonamidice prezente în structura pigmenților azoici duc la o creștere a rezistenței la lumină și solvenți. Astfel de pigmenți (formula I) se obțin utilizînd drept cuplante azonaftoli (arilide ale acidului 2-hidroxi-3-naftoic) [1] și azocomponente, diverse amine primare aromatice:



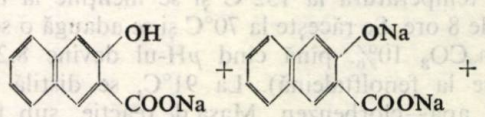
(I)

în care: *X, Y, Z, U, V, W* sînt H, CH_3, Cl, NO_2 etc.

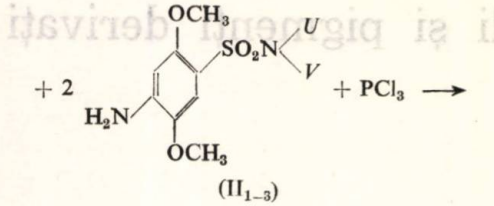
Dr. chim. ION SEBE, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. DUMITRU IONESCU, Institutul Oncologic — București.

Această clasă de pigmenți cuprinde o gamă largă de nuanțe de roșu și, în mică măsură, de portocaliu, maro și purpuriu. S-a observat că grupele sulfonamidice conduc la o creștere a efectului batocrom [2].

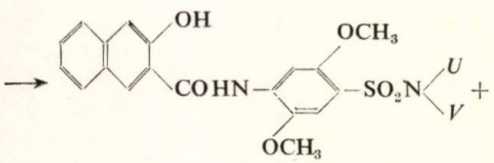
De asemenea, prezența în molecula diazocomponentei a unei grupe sulfonamidice conferă pigmentului stabilitate la acțiunea solvenților și tendință redusă de migrare [2]. În această lucrare, se propune sinteza unor noi azonaftoli, ce conțin o grupă sulfonamidică, utilizați drept componentă de cuplare în sinteza unor noi pigmenți azoici și la verificarea proprietăților tinctoriale ale acestora, prin vopsirea în masă a policlorurii de vinil. Azonaftolii (III) se obțin prin condensarea unui amestec echimolecular de sare monosodică și disodică a acidului 2-hidroxi-3-naftoic (Ia, Ib) preparat chiar în vasul de reacție, introducînd acid 2-hidroxi-3-naftoic în clorbenzen și cantitatea corespunzătoare de soluție apoasă de NaOH, cu sulfonamidele (II) în prezența PCl_3, conform ecuației:



(I a) (I b)



(II_{1-3})



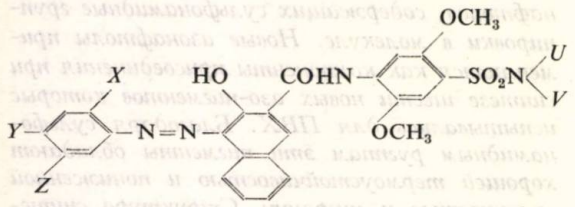
+ HPO_2 + 3NaCl.

(III_{1-3})

unde:

1) $U = CH_3$, $V = CH_3$;
2) $U = C_2H_5$, $V = C_2H_5$;
3) $U = CH(CH_3)_2$, $V = H$.

Prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale *p*-nitroanilinei şi ale *p*-cloranilinei cu azonaftolii (III_{1-3}), se obţin pigmenţii cu formula generală (IV_{1-6}):



(IV_{1-6})

unde:

IV_1, $X = H$, $Y = NO_2$, $Z = H$, $U = CH_3$, $V = CH_3$;
IV_2, $X = H$, $Y = NO_2$, $Z = H$, $U = C_2H_5$, $V = C_2H_5$;
IV_3, $X = H$, $Y = NO_2$, $Z = H$, $U = CH(CH_3)_2$; $V = H$;
IV_4, $X = H$, $Y = Cl$, $Z = H$, $U = CH_3$, $V = CH_3$;
IV_5, $X = H$, $Y = Cl$, $Z = H$, $U = C_2H_5$, $V = C_2H_5$;
IV_6, $X = H$, $Y = Cl$, $Z = H$, $U = CH(CH_3)_2$, $V = H$.

Partea experimentală

1. *Sinteza sulfonamidelor* (II_{1-3})

Această sinteză este descrisă într-o lucrare anterioară [3].

2. *Sinteza azonaftolilor* (III_{1-3})

Se amestecă 4,7 g (0,025 moli) acid 2-hidroxi-3-naftoic, 1,5 g (0,0375 moli) NaOH, sub formă de soluţie 40%, şi 70 ml clorbenzen. Se încălzeşte sub agitare şi la 91°C se distilă azeotropul apă—clorbenzen. După îndepărtarea azeotropă a apei introduse şi a apei de reacţie (2,9 ml), se răceşte masa de reacţie la 70°C, se adaugă 0,025 moli sulfonamidă (II_{1-3}) şi, cu picurare, se adaugă, timp de 2 ore, 1,42 ml (2,234 g; 0,01625 moli) PCl_3, în amestec cu 2 ml clorbenzen anhidru. În timpul adăugării, temperatura nu trebuie să depăşească 72°C. După terminarea adăugării, se ridică temperatura la 132°C şi se menţine la reflux, timp de 8 ore. Se răceşte la 70°C şi se adaugă o soluţie de Na_2CO_3 10%, pînă cînd *p*H-ul devine 8,2—8,5 (reacţie la fenolftaleină). La 91°C, se distilă azeotropul apă—clorbenzen. Masa de reacţie, sub formă de precipitat în apă, se răceşte la 70°C şi se filtrează. Se spală precipitatul pe filtru cu apă, la 70°C, pînă ce filtratul devine incolor, apoi cu o soluţie de HCl 10% şi, în final, cu apă, pînă la neutru. Se usucă la 30—40°C. Randamentele şi punctele de topire ale azonaftolilor (III_{1-3}) sînt prezentate în tabelul 1.

3. *Sinteza pigmenţilor* (IV_{1-6})

a. Diazotarea *p*-nitroanilinei şi a *p*-cloranilinei s-a efectuat după metoda diazotării directe, prin adăugarea unei soluţii de nitrit de sodiu 30% peste soluţia clorhidrică a aminei, la temperatură scăzută (0—5°C), conform datelor din literatură [4].

b. Condiţionarea azonaftolilor (III_{1-3}). La un amestec de 6 ml apă, 0,4 ml Romopal 0,3% şi 7 ml NaOH 5 N, încălzit la 80°C, se adaugă, cu agitare, 0,6 g azonaftol (III_{1-3}), timp de 5 min. Se ridică temperatura la 98—100°C şi se menţine, pînă la dizolvare. Se filtrează de eventualele insolubile, iar acestea se spală cu 5 ml apă. Soluţia de azonaftolat astfel obţinută se adaugă, sub agitare timp de 1 h, la o soluţie de 10 ml apă, 1 ml acid acetic 90% şi 1 ml Romopal 30%, răcită la 10°C.

După terminarea adăugării, se mai menţine sub agitare încă 1/2 h. Precipitatul fin format se filtrează şi se spală cu 10 ml apă. Precipitarea este cantitativă. Tot timpul adăugării azonaftolatului de sodiu, *p*H-ul trebuie menţinut între 5,5 şi 6; pentru corectare se foloseşte soluţie 90% de acid acetic.

c. Cuplarea. Se introduc 0,5 g azonaftol (III_{1-3}) într-o soluţie diluată de acid acetic (*p*H = 5,5—6,2), se încălzeşte pînă la temperatura de cuplare şi se adaugă, sub agitare, în porţii mici, sarea de diazoniu, tamponînd în permanenţă cu acetat de sodiu, astfel ca *p*H-ul să fie 5,5—6. După terminarea cuplării, verificată prin reacţia cu acid H, precipitatul obţinut se filtrează, se spală de săruri cu apă la 30° şi, în final, cu apă rece. Se usucă la 30—40°C. Timpul de cuplare, *p*H-ul, randamentul şi culoarea coloranţilor (IV_{1-6}) sînt redate în tabelul 1.

4. *Colorarea PVC*

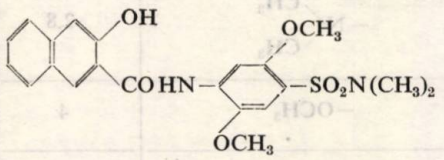
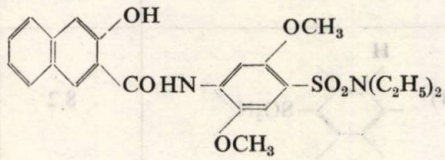
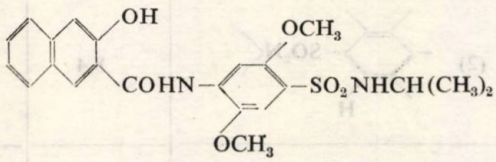
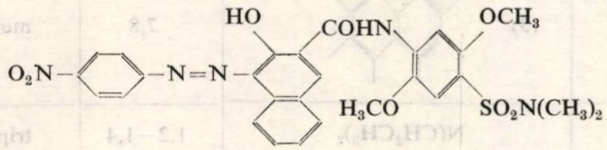
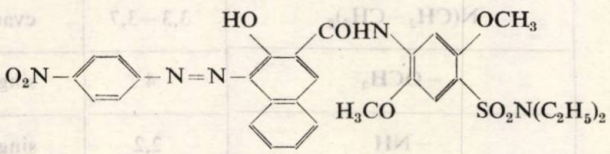
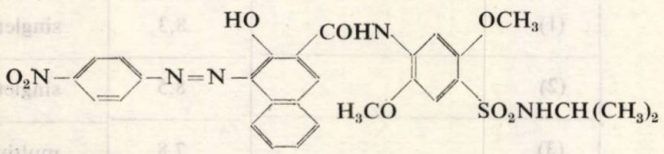
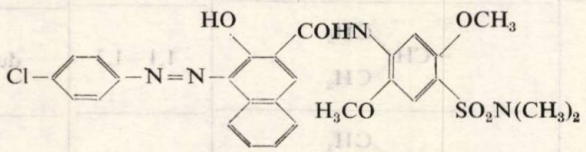
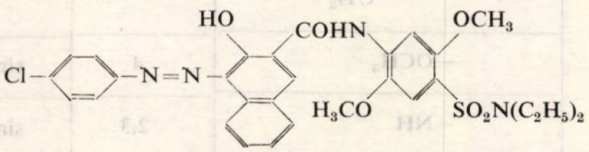
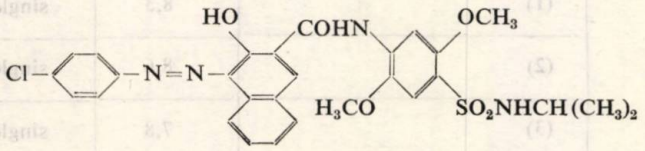
Pentru vopsirea în masă a PVC, pigmenţii (IV_{1-6}) au fost introduşi în receptura de fabricare a foliilor plastifiate din policlorură de vinil. Înglobarea s-a efectuat pe un valţ de laborator, vălţuirea realizîndu-se la 3, 6, 9 şi 20 min, pentru a se urmări comportarea în timp şi la temperatură a fiecărui colorant. Temperatura de vălţuire a fost menţinută între 160 şi 170°C. S-a observat că, exceptînd pigmentul (IV_1), ceilalţi prezintă stabilitate la încălzire. S-a efectuat obţinerea de mostre de vopsire, folosind un valţ industrial.

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr, la un spectrometru Specord 75/R Carl Zeiss-Jena, iar spectrele RMN în $CDCl_3$ şi CF_3COOD la un spectrometru Varien EM 360 L.

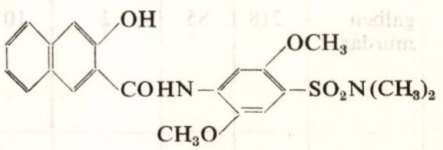
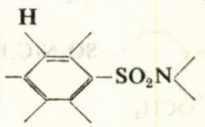
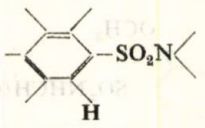
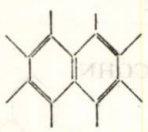
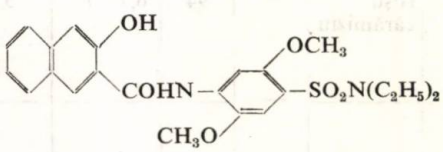
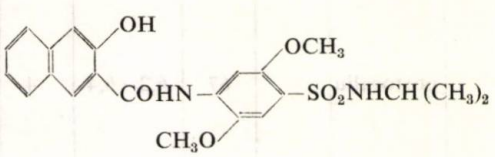
Rezultate şi discuţii

Experienţele efectuate au dus la concluzia că sinteza azonaftolilor (III_{1-3}) decurge cu randament maxim, cînd se utilizează un exces de 30% PCl_3, faţă de cantitatea stoichiometrică, la un *p*H acid, timp de 10 h, la 132°C.

Tabelul 1

Nr.	Formula structurală	Culoare	P. t., °C	η, %	*p*H	Timp de reacție, h	Temp. °C
III_1		galben murdar	220	87	2	10	132
III_2		galben murdar	218	85	2	10	132
III_3		galben murdar	247	89	2	10	132
IV_1		grena	—	91	6,2	2	20—25
IV_2		roșu-cărămiziu	—	94	6,7—7	5	35—40
IV_3		portocaliu	—	92	5,8—6,2	3,5	20—25
IV_4		roșu-vișiniu	—	87	6,2—6,4	3	25
IV_5		portocaliu	—	67	6,2—6,4	4	30—35
IV_6		portocaliu	—	90	6—6,2	4,5	40

Tabelul 2

Nr.	Formula structurală	Atribuire	p.p.m.	Multiplicitate
III_1		$-N(CH_3)_2$	2,8	singlet
		$-OCH_3$	4	singlet
		$-NH$	2,2	singlet
		(1) 	8,2	singlet
		(2) 	8,4	singlet
		(3) 	7,8	multiplet
III_2		$N(CH_2CH_3)_2$	1,2–1,4	triplet
		$N(CH_2-CH_3)_2$	3,3–3,7	cvartet
		$-OCH_3$	4	singlet
		$-NH$	2,2	singlet
		(1)	8,3	singlet
		(2)	8,5	singlet
		(3)	7,8	multiplet
III_3		$-CH(CH_3)_2$	1,1–1,3	dublet
		$-CH(CH_3)_2$	3,3–3,7	cvartet
		$-OCH_3$	4	singlet
		$-NH$	2,3	singlet
		(1)	8,3	singlet
		(2)	8,6	singlet
		(3)	7,8	singlet

Din tabelul 1, se observă că randamentele maxime ale coloranților (IV_{1-6}) se obțin cînd *p*H-ul este cuprins între 6 și 7, la temperaturi cuprinse între 20 și 40 °C.

Structura azonaftolilor (III_{1-3}) și a pigmenților (IV_{1-6}) a fost confirmată prin spectroscopie în IR și RMN. Principalele grupe funcționale din azonaftolii (III_{1-3}) și din pigmenții (IV_{1-6}) sînt puse în evidență prin benzile din spectrele în IR, în conformitate cu datele din literatură [5]. S-au identificat benzi de absorbție intense în regiunile 1 140—1 180 cm^{-1} și 1 300—1 350 cm^{-1}, care au fost atribuite vibrațiilor de întindere a grupei S = 0 din grupa sulfonamidică. Prezența grupelor metoxi s-a putut evidenția prin maximul de absorbție de la 1 170 cm^{-1} (vibrație C—O întindere), iar grupa amidică a fost caracterizată prin absorbția intensă din regiunea 1 630—1 700 cm^{-1} (vibrații C—O întindere), prin banda intensă și ascuțită de la 1590 cm^{-1} (vibrația N—H deformare) și prin cele două benzi de intensitate medie, de la 3 400 și 3 500 cm^{-1} (vibrație N—H întindere). Grupa nitro din pigmenți a fost pusă în evidență prin prezența a două maxime de absorbție corespunzătoare vibrației simetrice ν_{NO_2}, în jur de 1 300 cm^{-1} și ν_{NO_2} antisimetric, la 1 500—1520 cm^{-1}. Vibrațiile legăturii C—Cl sînt puse în evidență prin absorbțiile de la 700—750 cm^{-1}.

Din spectrele RMN ale azonaftolilor (III_{1-3}) s-a determinat deplasarea chimică pentru toți protonii. Analizînd curba integrală a semnalelor, s-a determinat numărul de protoni pentru fiecare grupă funcțională, aceasta confirmînd structurile propuse [5]. Atribuirea, deplasarea chimică, multiplicitatea pentru azonaftolii (III_{1-3}) sînt date în tabelul 2.

Aplicarea pigmenților (IV_{1-6}) pe PVC, prin înglobare în receptura de fabricare a foliilor de PVC, arată că aceștia prezintă stabilitate la temperaturi de 160—170°C, nu migrează și pot fi utilizați cu succes.

Concluzii

S-au sintetizat trei azonaftoli noi, avînd în moleculă grupe sulfonamidice. Cu azonaftolii sintetizați, s-au obținut șase pigmenți noi, care, aplicați pe PVC, nu migrează, ceea ce confirmă valabilitatea ideii de sinteză a azonaftolilor (III_{1-3}) cu grupe sulfonamidice în moleculă. Structura azonaftolilor și a pigmenților a fost confirmată prin analiză spectrală, iar calitățile pigmenților, prin vopsirea în masă a PVC. Mostrele obținute arată posibilitatea utilizării pigmenților sintetizați în practică.

Bibliografie

1. LENOIR, J., Peintures, Pigments, Vernis **36**, 1960, p. 700.
2. VENKATARAMANN, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, New York and London, Academic Press, 1971, p. 368.
3. SEBE, I., FLORU, L., IONESCU, și D., VLĂDESCU, C., Rev. Chim. **34**, nr. 5, 1983, p. 398.
4. SANIELEVICI, H. și FLORU, L., Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed. 2, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971, p. 223.
5. ROBERT, M., SILVERSTEIN, G. și CLAYTON, B., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons. Inc., New York. London, 1963, p. 57.

Intrat în redacție: 20. IV. 1983.

recenzii

K. BURGER: Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-aqueous Solvents. **Reacții de solvatare, ionice și de complexare în solvenți neapoși. Metode experimentale.** Akadémiai Kiado, Budapesta, 1983, 268 p.

Lucrarea reprezintă volumul 6 al colecției „Studii de Chimie Analitică" și tratează o gamă largă de probleme privind reacțiile compușilor anorganici (în special ionici) dizolvați în lichide organice.

Prima parte a lucrării (capitolele 1—4) tratează teoriile solvatării, descriind proprietățile chimice și fizico-chimice caracteristice solvenților, clasificarea solvenților și tipurile de interacțiune solvent-solut. Prezentarea cea mai detaliată se face pentru interacțiunile de tip donor-acceptor, și anume, în capitolul 4, consacrat scalelor empirice de „tărie" a solvenților, exprimată ca funcție de diverse proprietăți măsurabile.

Tăria donoare este corelată, de exemplu, cu: energia de ionizare, scindarea spectrală de cîmp cristalin, căldura de solvatare a diverselor reacții (cu solut diferit — scalele de donicitate Gutmann, Arnett sau Lindquist), entalpia sau entalpia liberă a protonării, forma curbelor de titrare potențiometrică (a solventului cu iodtrimetilstaniu (IV) în mediu de nitrobenzen), potențialele polarografice de semiundă (mai ales pentru Rb+/Rb) sau unele caracteristici ale spectrelor în IR, RMN sau UV (de exemplu, scala Kamlet a efectului solvatocrom de deplasare a liniei UV la înlocuirea *p*-nitroanilinei cu N,N′-dietil-*p*-nitroanilină). Se discută și posibilitatea folosirii ca acceptori a diverșilor complecși cu ion central de metal tranzițional, mai ales în reacțiile de substituție a liganzilor cu I^- în complecșii cu oxime ai ionului Co(III) sau în cei cu polimeri de cianură ai Ni(II). Printre scalele de tărie acceptoare a solvenților, se remarcă cele bazate pe efectul solvatocrom față de doi coloranți merocianici (scale Kossower, Dimroth sau Dubois), ca și cele folosind deplasările în RMN sau compararea unor constante de viteză a ionizării și solvolizei.

Se prezintă, de asemenea, scale de tărie necorelabile explicit cu caracterul donor sau acceptor al solventului, ca și gradul de concordanță dintre diversele scale. Se analizează interacțiunile donor-acceptor din punctul de vedere al reacțiilor acid Lewis + bază Lewis, prezentînd variațiile tăriei cu natura mediului de reacție, cu natura acceptorului sau donorului de referință și cu metoda experimentală aleasă. Sînt descrise, pe scurt, modelele cantitative principale ale acestor interacțiuni, introduse de Drago, Koppel și Palm, Krygowski și Fawcett, Gutmann și Mayer sau Kamlet și Taft.

Capitolul 5, constituind a doua parte a lucrării, este consacrat metodelor experimentale de studiu (al reacțiilor ion/solvent sau ion central/ligand) utilizabile în solvenți neapoși: conductometrie, dielcometrie, modulare a ecoului de spin electronic, măsurare a susceptibilității magnetice sau a vitezei ultrasunetului, ca și spectroscopii diferite — de UV și vizibil, RES, RMN, Mossbauer, de fotoelectroni/raze X, de dicroism circular, de rezonanță de cuadripol nuclear. O atenție specială se dă aplicațiilor metodei moderne de anihilare a pozitroniului (atomul format din un electron și un pozitron), ce dă informații despre chimismul complexării și geometria unor specii conținînd atomi cu număr impar de electroni.

Capitolele 6—8 tratează, calitativ, dar cu multe exemple, cîteva aspecte mai puțin cunoscute ale reacțiilor de complexare în soluție: stabilitatea complecșilor cu liganzi micști, cinetica complexării, respectiv complexarea în amestecuri de solvenți.

Capitolul 9 este consacrat metodelor practice de pregătire a solventului — purificare, analiză, conservare, caracterizare a puterii de solvatare.

Capitolul 10, final, conchide asupra direcțiilor viitoare de cercetare în domeniu, atît din punctul de vedere al fenomenelor studiate (complecși cu liganzi micști, complecși polinucleari, asociații în sfera exterioară) cît și al aspectelor noi (combinînd determinările de stoichiometrie cu cele de echilibru, de cinetică, de mecanism și de structură geometrică sau electronică) și, mai ales, al perfecționării tehnicilor experimentale.

Destinată, în principiu, chimiștilor analiști, lucrarea recenzată este totodată un ghid al reacțiilor în soluție, deosebit de util pentru specialiștii în chimie anorganică și chimie fizică.

F. DANEȘ

CONSTANTIN IONESCU
KUMARKISOR CHAUDHURI

Influența reacțiilor de hidrocracare în procesul de reformare catalitică

C.Z.: 665.6

S-a studiat efectul adăugării catalizatorului de hidrocracare, succesiv, în cantități crescînde, la catalizatorul de reformare catalitică, în același reactor. S-a studiat efectul adăugării catalizatorului pentru trei reacții principale ale reformării catalitice a n-parafinelor: dehidrociclizare, izomerizare și cracare, prin urmărirea tendinței în variația randamentului și a selectivității unor produși reprezentativi, ca, de exemplu, toluenul — pentru reacția de dehidrociclizare, izomeri C_7 — pentru reacția de izomerizare (materia primă fiind n-heptanul), și produși C_1—C_4 — pentru reacția de hidrocracare, în funcție de cantitatea de catalizator de hidrocracare adăugat la catalizatorul de reformare și de poziția în care a fost adăugat.

The effects of adding a hydrocracking catalyst successively in increasing amount to a catalytic reforming catalyst in the same reactor have been studied for the three main important reactions of catalytic reforming of n-paraffins dehydrocyclization, isomerization and hydrocracking by following the trend in variation of the yield and selectivity of some of the reprezentative products, for example, toluene (for dehydrocyclization reaction), C_7 isomers from n-heptane feedstock (for isomerization reaction) and gaseous products C_1—C_4 (for hydrocracking reaction) depending on the quantity of the hydrocracking catalyst added to the reforming catalyst and the position in which it is added.

В работе был изучен эффект добавления катализатора гидрокрекинга в возрастающем количестве к каталивзатору каталитического реформинга, в одном и том же реакторе. При этом были учтены три главные реакции реформинга н-парафинов: дегидроциклизация, изомеризация и гидрокрекинг, обращая внимание на тенденцию вариации выхода и селективности некоторых характерных соединений как, например, толуола — для реакции дегидроциклизации, изомеров C_7- для реакции изомеризации (сырье- н-гептан), углеводорогов C_1—C_4 — для реакции гидрокрекинга, в зависимости от каличества добавляемого катализатора гидрокрекинга и от места добавления.

În ultimul timp, evoluția proceselor tehnologice de rafinare și petrochimice se caracterizează printr-o mare mobilitate, determinată de modificări ale cererilor de diferiți intermediari petrochimici, în condițiile menținerii producțiilor ridicate de combustibili octanici și ale interzicerii, prin legislații de protejare a mediului, a aditivării cu compuși cu plumb.

În aceste condiții, se impune realizarea unor instalații cu mare flexibilitate, care să permită obținerea de producții controlate de izoparafine inferioare și de benzine reformate. Una dintre soluțiile tehnologice, din ce în ce mai răspîndite, este combinarea proceselor de reformare catalitică și de hidrocracare [1—8].

Modul de aranjare a celor două tipuri de catalizatori și ponderea lor în stratul catalitic pot determina variații ale distribuției produselor, prin implicațiile pe care le au asupra vitezei reacțiilor principale.

Lucrarea prezintă un studiu experimental, în condiții de laborator, al efectului modului de aranjare și al ponderii catalizatorilor de hidrocracare și reformare catalitică asupra reacțiilor principale de reformare catalitică a *n*-parafinelor, respectiv, asupra reacțiilor de dehidrociclizare, izomerizare și hidrocracare.

Lucrarea a fost efectuată prin adăugarea succesivă de cantități crescînde de catalizator de hidrocracare, comercial, de tip Ni—Mo, pe aluminosilice + zeolit Y, la catalizator de reformare catalitică, comercial, E-301, în același reactor, în condițiile tipice procesului de reformare catalitică.

Catalizatorul de hidrocracare (HC) a fost adăugat la catalizatorul de reformare catalitică (RC) în următoarele variante de combinare:

Prof. dr. ing. CONSTANTIN IONESCU, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.
Dr. ing. KUMARKISOR CHAUDHURI, Indian Institute of Petroleum-Dehradun — India.

1) amestec omogen de catalizatori HC şi RC;
2) stratul de catalizator HC deasupra stratului de RC;
3) stratul de catalizator HC dedesubtul stratului de RC.

Partea experimentală

Instalaţia micropilot pe care s-a efectuat programul experimental, realizarea condiţiilor de reacţie corespunzătoare domeniului cinetic, prin eliminarea efectelor gradienţilor de masă şi de căldură, în interiorul fazelor şi între faze, în raport cu reacţiile chimice care au loc pe centrii activi ai catalizatorului, şi modul de lucru sînt prezentate în detaliu în lucrările anterioare [9, 10].

A fost utilizat un reactor integral în realizarea căruia au fost considerate criteriile corespunzătoare [11].

Rezultatele obţinute şi interpretarea lor

Efectul adăugării de catalizator de HC la catalizator de RC, în cantităţi crescînde şi în diferite moduri de aranjare, asupra principalelor reacţii care au loc — dehidrociclizare, izomerizare şi hidrocracare — s-a urmărit prin variaţia valorilor randamentelor şi ale selectivităţilor în produşi consideraţi cheie pentru aceste reacţii: toluen, izomeri C_7, respectiv, produs gazos C_1-C_4.

În tabelul 1, se prezintă date care redau efectul adăugării de catalizator de HC la catalizator de RC, pentru diferite moduri de aranjare, asupra reacţiilor menţionate.

Din datele prezentate în tabelul 1, se poate observa că adăugarea succesivă de cantităţi crescînde de catalizator de HC la RC are acelaşi efect calitativ

Tabelul 1

DATE COMPARATIVE PRIVIND RANDAMENTELE ÎN TOLUEN, IZOMERI C_7 ŞI PRODUSE GAZOASE C_1—C_4, ÎN CAZUL EXPERIMENTĂRII CU CANTITĂŢI CRESCÎNDE DE CATALIZATOR DE HC, ADĂUGATE SUCCESIV LA CATALIZATORUL DE RC, ÎN DIFERITE MODURI DE ARANJARE.

Condiţiile de lucru: $T = 500°C$; $P = 20$ at. $H_2/HC = 6/1$; Viteza volumară $= 20\ h^{-1}$.

Catalizatori	Modul de aranjare	Randament în toluen, % gr.	Randament în izomeri C_7, % gr.	Randament în C_1—C_4 % gr.
100% RC		7,82	25,37	28,04
90% RC+ 10% HC	amestecat omogen	5,73	19,01	42,65
	HC sus/RC jos	7,67	17,13	37,68
	RC sus/HC jos	6,76	18,59	30,14
80% RC+ 20% HC	amestecat omogen	4,65	13,89	53,19
	HC sus/RC jos	6,51	15,54	43,19
	RC sus/HC jos	5,65	15,87	34,73
70% RC+ 30% HC	amestecat omogen	7,37	9,98	60,40
	HC sus/RC jos	4,93	10,54	52,15
	RC sus/HC jos	4,79	14,32	43,84
50% RC+ 50% HC	amestecat omogen	4,20	6,30	70,43
	HC sus/RC jos	3,82	6,51	59,42
	RC sus/HC jos	4,42	12,46	51,03

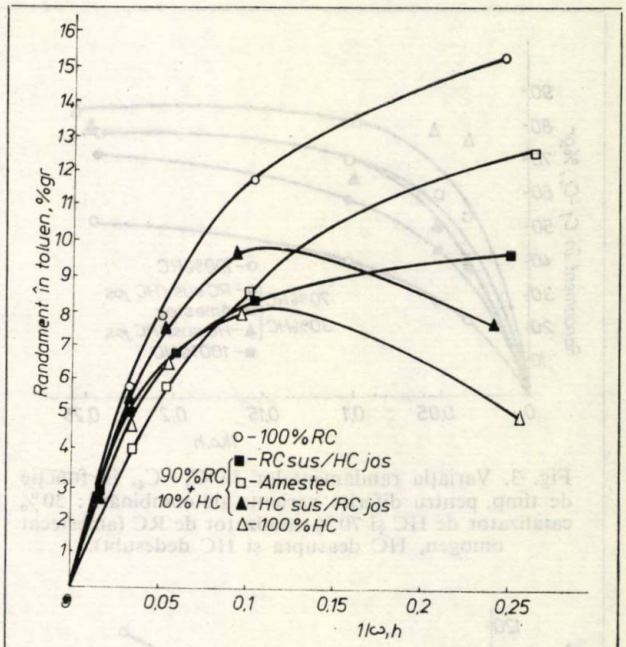


Fig. 1. Variaţia randamentelor în toluen, în funcţie de timp, pentru diferite variante ale combinării: 10% catalizator de HC şi 90% catalizator de RC (amestecat omogen, HC deasupra şi HC dedesubt).

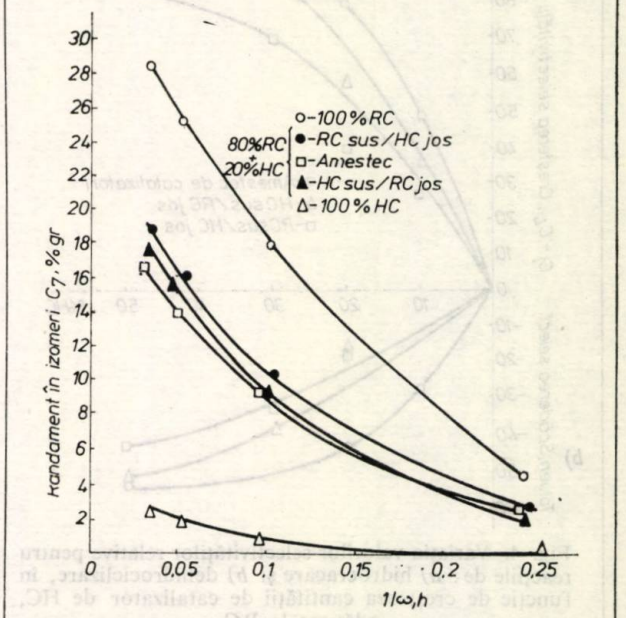


Fig. 2. Variaţia randamentelor în izomeri C_7, în funcţie de timp, pentru diferite variante ale combinării: 20% catalizator de HC şi 80% catalizator de RC (amestecat omogen, HC deasupra şi HC dedesubt).

asupra reacţiilor de izomerizare şi dehidrociclizare, în sensul scăderii continue a valorilor randamentului în produsele-cheie, atît în cazul amestecării omogene a catalizatorilor, cît şi în cel al aranjării în straturi distincte. Reacţia de hidrocracare este favorizată, respectiv, valorile randamentelor în produşi C_1-C_4 cresc continuu, cu adăugarea de catalizator de HC la RC.

În ceea ce priveşte influenţa modului de aranjare în straturi distincte a catalizatorilor de HC şi RC, respectiv, a alternativelor: catalizator de HC aşezat deasupra sau dedesubtul catalizatorului de RC, din datele prezentate în figurile 1, 2 şi 3 se poate observa

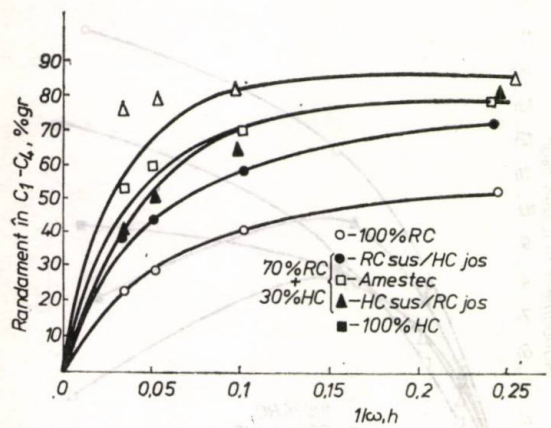


Fig. 3. Variaţia randamentelor în C_1-C_4, în funcţie de timp, pentru diferite variante ale combinării: 30% catalizator de HC şi 70% catalizator de RC (amestecat omogen, HC deasupra şi HC dedesubt).

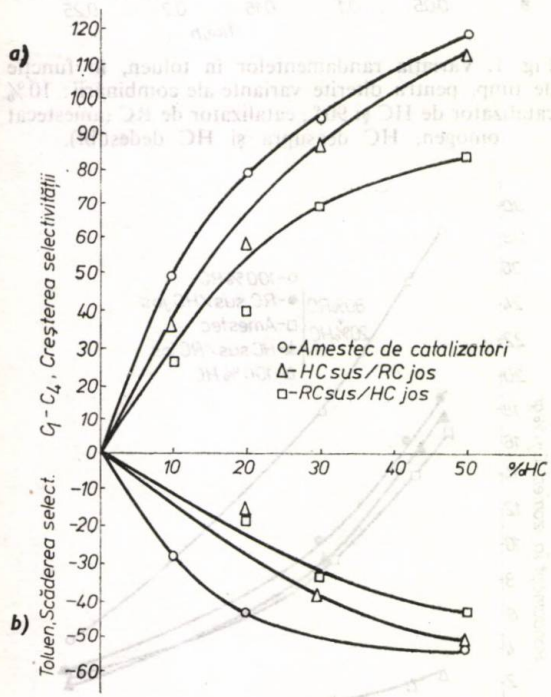


Fig. 4. Variaţia valorilor selectivităţilor relative pentru reacţiile de: *a)* hidrocracare şi *b)* dehidrociclizare, în funcţie de creşterea cantităţii de catalizator de HC, adăugat la RC.

că primul strat de catalizator este determinant, întotdeauna, pentru sensul variaţiei reacţiilor principale, respectiv, al variaţiilor valorilor randamentelor în produşi reprezentativi, fiind, totodată, mai puţin dependente de cantitatea de catalizator din primul strat. Astfel, în cazul aranjării stratului de catalizator de HC dedesubtul celui de RC, reacţiile de dehidrociclizare şi izomerizare sînt favorizate, comparativ cu cazul aranjării stratului de catalizator de HC deasupra celui de RC, şi invers, în cazul în care se consideră reacţia de hidrocracare, aceasta este favorizată de aranjarea catalizatorului de HC deasupra celui de RC, faţă de cazul aranjării catalizatorului de HC dedesubtul celui de RC.

Examinarea datelor privind variaţia valorilor selectivităţilor relative pentru cele trei reacţii principale, în funcţie de cantitatea de catalizator de HC adăugată la catalizatorul de RC, pentru diferite moduri de aranjare, prezentate în figurile 4 şi 5, pune în evidenţă faptul că selectivităţile reacţiilor de dehidrociclizare şi izomerizare prezintă scăderea cea mai accentuată în cazul utilizării catalizatorilor de HC şi RC amestecaţi omogen şi scăderea cea mai puţin pronunţată, în cazul aranjării în straturi distincte, catalizator de HC dedesubtul celui de RC. Reacţia de hidrocracare prezintă o creştere mai puternică a selectivităţii cu cantitatea de catalizator de HC adăugat

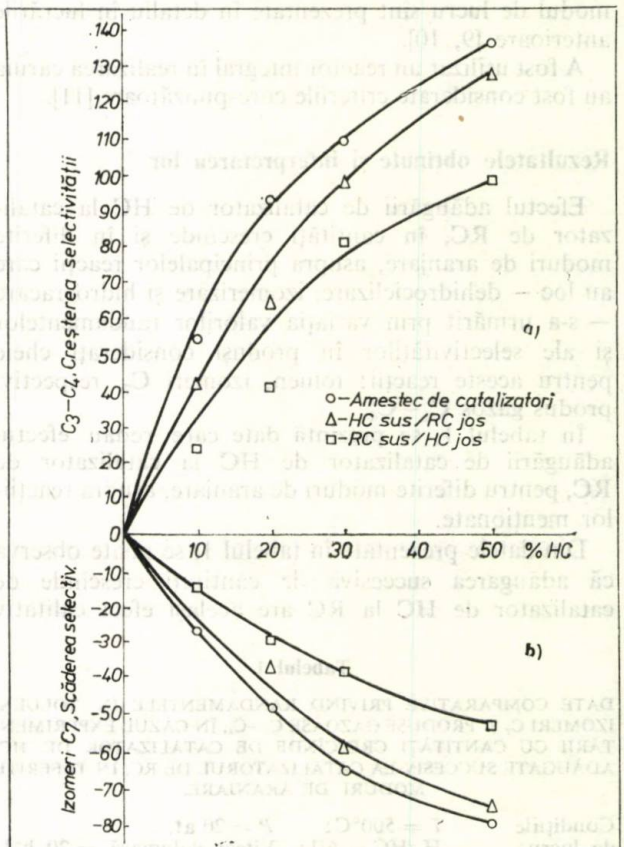


Fig. 5. Variaţia valorilor selectivităţilor relative, pentru reacţiile de: *a)* hidrocracare, reprezentată prin produşii C_3-C_4; *b)* izomerizare; în funcţie de creşterea cantităţii de catalizator de HC adăugat la RC.

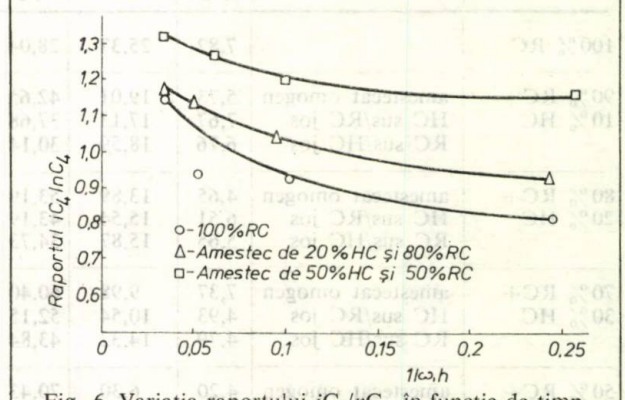


Fig. 6. Variaţia raportului iC_4/nC_4, în funcţie de timp, pentru diferite cantităţi de catalizator de HC adăugat la RC, amestecaţi omogen.

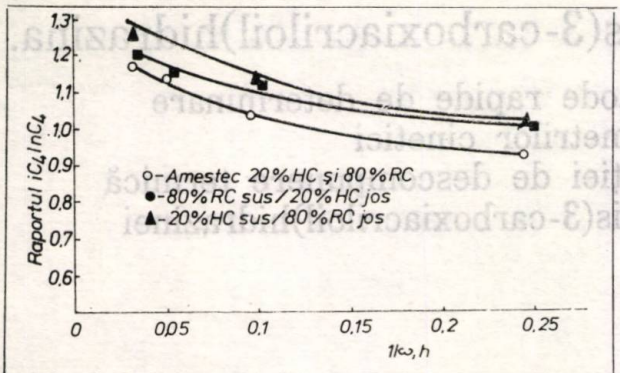


Fig. 7. Variaţia raportului iC_4/nC_4, în funcţie de timp, pentru diferite aranjamente ale proporţiilor: 20% HC şi 80 % RC.

la RC, în cazul amestecării omogene a acestora, şi creşterea cea mai puţin pronunţată, în cazul aranjării catalizatorului de HC dedesubtul celui de RC.

Dacă, dintre produsele gazoase C_1-C_4, se iau în consideraţie produsele mai valoroase, adică C_3, nC_4 şi iC_4, din figura 5, se poate observa faptul că creşterea selectivităţii produselor C_3-C_4, datorită adăugării catalizatorului de hidrocracare la cel de reformare, este mai pronunţată decît cea pentru produsele C_1-C_4. Tendinţa de creştere a selectivităţii produselor C_3-C_4, respectiv panta curbei, este aceeaşi cu cea a produselor C_1-C_4 pentru diferite combinaţii de catalizatori, adică, creşterea selectivităţii este mai mare în cazul cînd catalizatorii sînt amestecaţi omogen, apoi urmează cazul în care catalizatorul de hidrocracare este plasat deasupra celui de reformare şi cazul în care catalizatorul de hidrocracare se află sub stratul de catalizator de reformare. Creşterea pronunţată a randamentelor în produse C_3-C_4 obţinute din *n*-heptan, datorită adăugării catalizatorului de hidrocracare, se datoreşte scindării în poziţia β specifice mecanismului prin ioni de carboniu, tipice pentru reacţiile pe catalizator de hidrocracare.

Un alt efect remarcabil al adăugării catalizatorului de hidrocracare la catalizatorul de reformare îl constituie creşterea raportului iC_4/nC_4, care verifică o altă caracteristică importantă a catalizatorului de hidrocracare, şi anume, faptul că hidrocracarea este procedată de reacţia de izomerizare. Pe baza datelor experimentale prezentate în figura 6, se observă că, odată cu adăugarea de cantităţi crescînde de catalizator de hidrocracare la cel de reformare, raportul iC_4/nC_4 creşte continuu. La viteza de volum $w = 4$, raportul iC_4/nC_4, pentru cazul cu 100% catalizator de reformare, este 0,82 şi creşte la 0,93, cînd se adaugă 20% catalizator de hidrocracare, amestecat omogen, şi la 1,16, cînd procentul de catalizator de hidrocracare adăugat este de 50%, în timp ce la viteza de volum $w = 30$, raportul iC_4/nC_4 creşte de la 1,15 la 1,17, respectiv, la 1,32.

Creşterea raportului iC/nC_4 variază, de asemenea, cu poziţia în care catalizatorul de hidrocracare este adăugat, adică, cu modul în care acesta este dispus faţă de stratul de catalizator de reformare. Figura 7 ilustrează un exemplu în care s-au adăugat 20% catalizator de hidrocracare deasupra şi dedesubtul catalizatorului de reformare. Se observă că raportul iC_4/nC_4 este maxim, în cazul în care stratul de catalizator de hidrocracare se află deasupra celui de reformare, are o valoare intermediară, în situaţia în care catalizatorul de hidrocracare se află sub stratul de catalizator de reformare şi este minim, atunci cînd cei doi catalizatori sînt amestecaţi omogen.

Bibliografie

1. KUCHAR, P. J. şi ADDISON, G. E. Platforming-a Tool for Tomorrow's Fuel, UOP Technology Conference, 1974.
2. GEORGIEVSKI, V. U., 9th Mendeleev's Congress on General and Applied Chemistry, Abstracts of Communications. 2, Moscow, Nevka, 1974, p. 288.
3. KUKOVITSKI, M. M. ş.a., Neftepererabotka i neftehimia, 9, 1978, p. 29—31.
4. MASLIANSKII, G. N. ş.a., Him. Tekhnol Topl. Masel, 1, 1980, p. 3.
5. POLLITZER, E. L. ş.a., Hydrocarbon Processing, 5, 1967, p. 175.
6. JOHNSON, B. H. şi BONEY, W. G., Platforming for LPG Production, UOP Platforming Symposium, 1979.
7. KUCHAR, P. J. ş.a., Platforming Developments for the Energy Era, UOP Technology Conference, 1978.
8. JOHNSON, J. A. şi TOUMA, R. G., Brevet S.U.A. nr. 4 178 230, 1979.
9. CHAUDHURI, K. K. şi IONESCU, Buletinul Institutului de Petrol şi Gaze, Ploieşti. XXXIII, nr. 2, 1981, p. 47.
10. CHAUDHURI, K. K., Teza de doctorat, I.P.G. Ploieşti, 1982.
11. IONESCU, C., Reactoare chimice, I.P.G. Ploieşti, 1980.

Intrat în redacţie: 16.XI.1983.

recenzii

A. LEITHOLD, H. MUNKELT şi R. OPITZ: Rechenpraxis in Chemieberufen. **Metode de calcul în chimie.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, R.D.G., 1983, 264 p. (ediţia a 6-a revăzută).

Prima ediţie a acestei cărţi, deosebit de importantă pentru orice chimist, de orice formaţie, a apărut în 1967, ca urmare a dezvoltării unei industrii chimice de înaltă tehnicitate, care foloseşte metode analitice foarte diverse şi de înaltă precizie, atît pentru controlul proceselor chimice tehnologice, cît şi pentru caracterizarea produselor finale. Autorii pleacă de la ideea că cititorului îi sînt cunoscute diferitele legi ale chimiei şi se ocupă de explicarea modului în care acestea sînt aplicate, practic, la calcule chimice, fizico-chimice şi tehnologice.

Cartea cuprinde o prezentare a mărimilor fizice şi chimice, de interes, alături de simbolurile şi unităţile corespunzătoare, şi o parte mai generală, privind prezentarea datelor experimentale sub formă de tabele, diagrame sau nomograme. În continuare, sînt prezentate diferite modalităţi de exprimare a concentraţiei, aplicaţii practice ale legilor gazelor, calcule stoechiometrice, precum şi calcule privind echilibrele chimice pentru reacţii omogene în fază gazoasă, în sisteme lichide şi în soluţii de electroliţi.

De asemenea, se prezintă procedeele de calcul folosite într-o serie de metode fizico-chimice de analiză.

Fiecare capitol este bogat ilustrat cu diverse exemple de calcul şi se încheie cu un număr de probleme a căror soluţie este dată la sfîrşitul cărţii.

Cartea este destinată, conform recomandării autorilor, formării muncitorilor de înaltă calificare din industria chimică.

Această ultimă ediţie a cărţii utilizează unităţile SI şi foloseşte, în mod consecvent, noţiunea de mol şi în volumetrie.

RODICA GRIGOROVICI

GEORGETA M. GHERASIM
ION AGHERGHINEI
ION ZUGRĂVESCU

1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina.

V. Metode rapide de determinare a parametrilor cinetici ai reacției de descompunere termică a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei

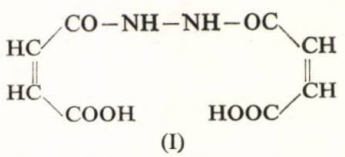
C.Z.: 547.288.3: 541.124

Utilizînd două metode rapide de calcul (Kissinger și Gorbachev) aplicate pe termogramă, s-au determinat parametrii cinetici ai reacției de descompunere termică a 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazinei (BCAH). BCAH s-a descompus în trei trepte, prima conducînd la 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxopiridazina, a cărei structură a fost confirmată prin analize spectrale și elementară. S-au calculat ordinele de reacție și energiile de activare ale primelor două procese de descompunere a BCAH.

The kinetic parameters of the decomposition reaction of 1,2-bis(3-carboxyacryloyl)hydrazine (BCAH) were determined using two rapid methods (Kissinger and Gorbachev) applied to the thermograms. BCAH decomposed in three steps, the first one led to the formation of 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxo-pyridazine, the structure of which was proved by elemental and spectral analyses. The reaction orders and activation energies of the first two decomposition processes of BCAH were calculated.

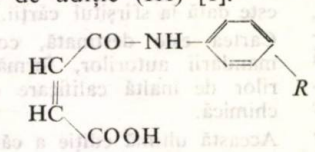
С помощью двух скоростных методов расчета (Киссинджера и Горбачева) по термограмме были определены кинетические параметры реакции термического разложения 1,2-бис(3-карбоксиакрилоил)гидразина (БКАГ). БКАГ разлагался в трех ступенях, первая из которых приводила к образованию 1,2,3,6-тетрагидро-3,6-диоксо-пиридазина, струрктура которого была подтверждена спектральным и элементарным анализом. Были расчитаны порядки реакций и энергии активации первых двух процессов разложения БКАГ.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a arătat că 1,2-bis (3-carboxiacriloil)hidrazina (BCAH) (I) se caracterizează prin conjugarea continuă, moleculele sale fiind puternic asociate, prin punți de hidrogen inter- sau intramoleculare. De asemenea, s-a constatat că BCAH (I) suferă procese complexe de rearanjare sau scindare, în diferite condiții de reacție [2], iar comportarea sa față de aminele aromatice primare



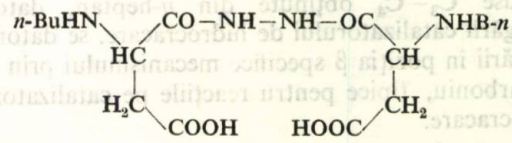
(I)

[3, 4] este complet diferită de cea a aminelor alifatice [1]. Cu aminele aromatice monofuncționale, s-au obținut acizii N-maleamici (II) printr-un proces de transamidare [3], iar reacția cu *n*-butilamina a condus la produsul de adiție (III) [1].



(II)

Dr. chim. GEORGETA GHERASIM, prof. dr. doc. ION ZUGRĂVESCU și ing. ION AGHERGHINEI, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.



(III)

Producerea acestor reacții a condus la ipoteza că, în molecula (BCH) (I), una din legăturile C—N ale grupei hidrazidice este suficient de slabă pentru a se scinda, în solvenți protici, fie sub acțiunea temperaturilor ridicate, fie sub influența unor agenți nucleofili, avînd bazicitatea apropiată de cea a anilinei.

Această lucrare, prezintă studiul procesului de descompunere termică a BCAH (I) și determinarea parametrilor cinetici corespunzători, utilizînd două metode rapide de calcul [5, 6].

Partea experimentală

Punctele de topire au fost luate în capilare deschise, utilizînd un aparat tip Gallenkamp. Analizele elementare au fost efectuate cu ajutorul unui aparat de analiză Mod. 1102 Carlo Erba. Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru tip Unicam-SP-200, pe pastile de bromură de potasiu. Spectrele de RMN au fost înregistrate în acid trifluoracetic, cu ajutorul unui aparat tip Jeol-60. Analizele termo-

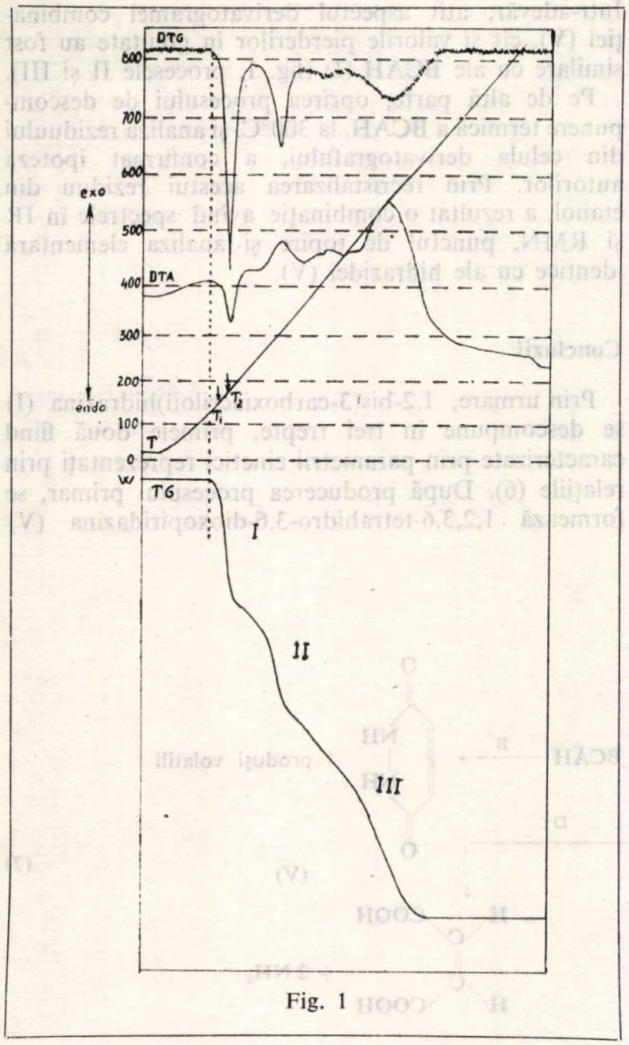


Fig. 1

gravimetrice necesare studiului cinetic au fost efectuate în aer, cu ajutorul unui Derivatograf Erdy Paulik MOM-Budapest, la două viteze de încălzire (9 și 12°C/min). După efectuarea citirilor corespunzătoare, datele au fost prelucrate cu ajutorul metodei lui Kissinger [5] și Gorbachev [6].

Materiale folosite

Acidul maleic (p.t. 129—130°) și acidul fumaric (p.t. 300—302°) au fost de proveniență comercială.

1,2-Bis(3-carboxiacriloil)hidrazina (BCAH) (I) a fost sintetizată din anhidridă maleică (2 moli) și hidrat de hidrazină 99% (1 mol), în acid acetic glacial, utilizînd metoda lui Hedaya și colab. [8]; p.t. = 182—184°C (lit. [8] 183—184°C).

Analize: — calculat pentru $C_8H_8N_2O_6$: C, 42, 11; H, 3,53; N, 12,28; găsit: C, 41,89; H, 3,52; N, 12,12.

Caracteristicile spectrale (IR, RMN) au fost similare celor descrise anterior [1].

1,2,3,6-Tetrahidro-3,6-dioxopiridazina (hidrazida maleică) (V) a fost sintetizată conform unei metode descrise în literatură [7]; p.t. = 297—300°C (lit. [7] 300°C).

Analize: — calculat pentru $C_4H_4N_2O_2$: C, 42,86; H, 3,60; N, 24,99;

— găsit: C, 42,61; H, 3,56; N, 24,54.

Spectrele în IR și RMN au fost similare celor din literatură [1].

Rezultate și discuții

1. *Metode de determinare a parametrilor cinetici*

Pentru determinarea parametrilor cinetici ai procesului de descompunere termică a BCAH (I), s-a utilizat ecuația cinetică diferențială (1), formulată pentru cazul reacțiilor de descompunere termică, necatalitică, a substanțelor organice [9].

$$\frac{dc}{dt} = Z\, e^{-E/RT} (1 - c)^n \qquad (1)$$

în care:

c este conversia la momentul t;
Z — factorul preexponențial;
E — energia de activare, kcal/mol:
n — ordinul de reacție;
R — constanta gazelor perfecte.

Determinarea ordinului de reacție, n, s-a efectuat prin două metode rapide de calcul [5, 6]:

A. În lucrarea sa, Kissinger [5] a dovedit următoarea aproximație:

$$(1 - c)_{max} \approx n^{1/1-n} \qquad (2)$$

unde c este conversia corespunzătoare vitezei maxime de descompunere. Prin urmare, această relație dă posibilitatea obținerii valorii ordinului de reacție, prin simpla determinare a mărimii $(1 - c)_{max}$ direct din termogramă (fig. 1).

B. Cea ce-a doua metodă a fost sugerată de Gorbachev [6]. Considerînd două temperaturi diferite, T_1 și T_2, iar T_a, media lor armonică exprimată prin relația (3):

$$\frac{2}{T_a} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \qquad (3)$$

s-a demonstrat următoarea relație (4) [6]:

$$\frac{(dc/dt)^2_{T_a}}{(dc/dt)_{T_1}(dc/dt)_{T_2}} = \left[\frac{(1-c)^2_{T_a}}{(1-c)_{T_1}(1-c)_{T_2}}\right]^n \qquad (4)$$

în care, indicele inferior arată temperatura pentru care a fost determinată mărimea corespunzătoare din paranteză.

Relația (4) permite determinarea directă a valorii ordinului de reacție, n. utilizînd un tabel formulat în literatură [6]. Se observă că, pentru o determinare cît mai precisă, este necesară alegerea temperaturilor T_1 și T_2 astfel încît paranteza din membrul al doilea al ecuației (4) să fie cît mai diferită de unitate.

Determinarea energiei de activare s-a efectuat conform unei metode descrise în literatură [9]. Prin logaritmarea ecuației (1), rezultă relația (5):

$$\log (1 - c)^{-n}\, dc/dt = \log Z - 0{,}4343\ E/RT \qquad (5)$$

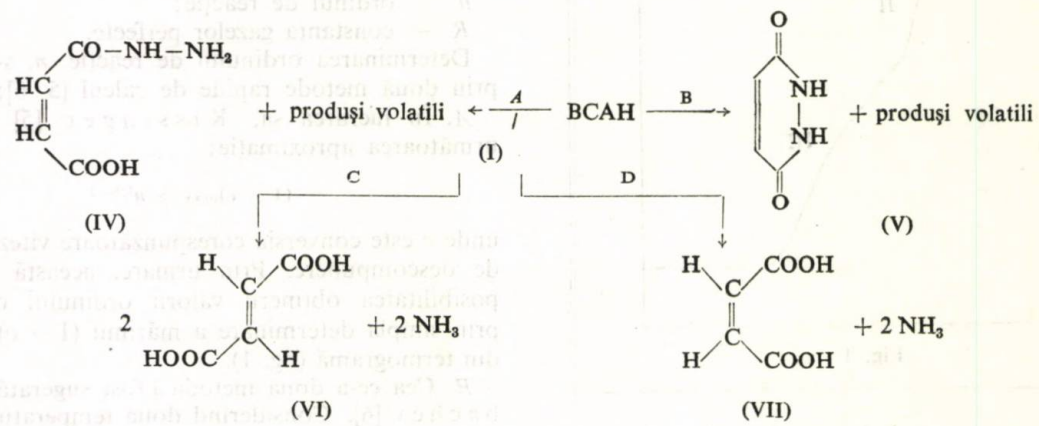
Reprezentarea grafică a valorilor $\log (1 - c)^{-n}\, dc/dt$, în funcție de $1/T$, a condus la o dreaptă, din a cărei pantă ($-0{,}4343\ E/R$) s-a calculat energia de activare.

2. *Analiza procesului de descompunere termică a BCAH (I)*

Derivatograma corespunzătoare reacţiei de descompunere termică a BCAH (I) (fig. 1) se caracterizează prin trei procese principale, primul fiind endoterm (120—225°), ultimele două fiind exoterme (225—345° şi 345—665°). Aplicînd metodele lui K i s s i n g e r [5] şi G o r b a c h e v [6] descrise anterior, s-au determinat următorii parametri cinetici:

$$\begin{aligned} &\text{Procesul I: } n_1 = 1; \quad E_1 = 34 \text{ kcal/mol;} \\ &\text{Procesul II: } n_2 = 1; \quad E_2 = 33 \text{ kcal/mol.} \end{aligned} \tag{6}$$

Apariţia unui pic ascuţit la circa 300°C în curba DTG (fig. 1) şi valorile parametrilor cinetici (relaţiile (6)), au condus la ipoteza unei reacţii de descompunere în trepte pentru BCAH. Aceasta se poate produce, în primă fază, conform uneia din căile prezentate în ecuaţia (7).



(7)

După producerea procesului I (fig 1), caracterizat prin parametrii (6), se va forma o combinaţie organică, (IV), (V) sau (VI), care sub influenţa temperaturii ridicate din celula derivatografului, se va descompune, în continuare, (procesul II). Valoarea de 300° a picului din curba DTG a sugerat formarea hidrazidei maleice (V), ca intermediar primar.

Pentru verificarea acestei ipoteze, s-a efectuat analiza termogravimetrică a compuşilor (V), (VI) şi (VII), în condiţii similare celor utilizate pentru BCAH (I). Acriloilhidrazina (IV) a fost admisă ca intermediar în formarea BCAH (I), fiind dovedită prin reacţia sa cu benzaldehida, însă nu s-a reuşit separarea şi caracterizarea sa, datorită instabilităţii [1—3,7]. Într-adevăr, atît aspectul derivatogramei combinaţiei (V), cît şi valorile pierderilor în greutate au fost similare cu ale BCAH (I) (fig. 1, procesele II şi III).

Pe de altă parte, oprirea procesului de descompunere termică a BCAH, la 300°C, şi analiza reziduului din celula derivatografului, a confirmat ipoteza autorilor. Prin recristalizarea acestui reziduu din etanol, a rezultat o combinaţie avînd spectrele în IR şi RMN, punctul de topire şi analiza elementară identice cu ale hidrazidei (V).

Concluzii

Prin urmare, 1,2-bis(3-carboxiacriloil)hidrazina (I) se descompune în trei trepte, primele două fiind caracterizate prin parametrii cinetici reprezentaţi prin relaţiile (6). După producerea procesului primar, se formează 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxopiridazina (V) Aceasta reprezintă o dovadă suplimentară a existenţei unei legături —CO—NH— slabe în moleculele BCAH.

Bibliografie

1. GHERASIM, G. M. şi ZUGRĂVESCU, I. Rev. Chim., **35**, nr. 1' 1984, p. 24.
2. GHERASIM, G.M., PECINCU, S. şi ZUGRĂVESCU, I. Rev., Chim.. 35, nr. 3, 1984, p. 212
3. GHERASIM, G. M. şi ZUGRĂVESCU, I. Rev. Chim., **35**, nr. 4, 1984, p. 298,
4. GHERASIM, G. M. şi ZUGRĂVESCU, I. Europ. Polymery **18**, 1982, p . 577.
5. KISSINGER, H. E. Analytical Chem., **29**, 1957, p. 1702.
6. GORBACEHV, V. M., J. Thermal Anal., **13**, 1978, p. 509.
7. FEUER, H., WHITE, E. H. şi WYMAN, J. E. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3790.
8. HEDAYA, E., HINMAN, R. L. şi THEODOROPULOS, S. J. Org. Chem. **31**, 1966, p. 1311.
9. HURDUC, N., ODOCHIAN, L., VASILE, C., UNGUREANU, Ş. şi GÎLEA, D. Metode experimentale în cinetica chimică cu prelucrarea datelor pe calculator. Inst. Politehnic—Iaşi, 1979, p. 129.

Intrat în redacţie: 29. VI. 1981

IOAN PREJMEREANU

Efectul substituenţilor aromatici şi raportul izomerilor *cis-trans* la albitorii optici de tip stilbentriazinic

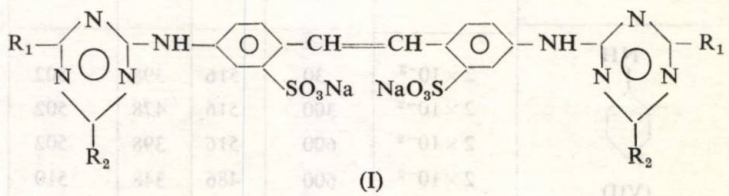
C.Z.: 677.828

Se continuă investigaţiile legate de efectul substituenţilor aromatici în structura albitorilor optici bis-triazinilaminostilbenici, determinîndu-se acest efect asupra raportului izomerilor cis-trans, la echilibru, în condiţii normale. Sînt prezentate şi analizate rapoartele procentuale ale izomerilor cis-trans pentru 17 albitori optici, avînd ca substituenţi R_1 = acid sulfanilic, metanilic, ortanilic, anilin-2,5-disulfonic, morfolină, p-fenolsulfonic, NH_2, anilină, ciclohexilamină, iar R_2 = anilină şi ciclohexilamină. Se explică efectul de scădere a stabilităţii izomerului trans, în cazul substituenţilor aromatici.

The paper continues the investigations related to the effect of aromatic substituents on the structure of bis-triazinylaminostilbenic optical bleaching agents by determining their effect on the ratio of cis-trans isomers at equilibrium, under normal conditions. The percentage ratios of the cis-trans isomers for 17 optical bleaching agents are presented and analysed having as a substituent R_1 = sulphanylic, methanylic, orthanylic, anilin-2,5-disulphonic acid, morpholine, p-phenol sulphonic NH_3, aniline, cyclohexylamine, and R_2 = aniline and cyclohexylamine. The effect of decreasing of the trans isomere stability is explained for the aromatic substituents.

Продолжается изучение эффекта ароматических заместителей в структуре оптических бис-триазиниламиностильбеновых отбелителей на равновесное соотношение цис-транс-изомеров в нормальных условиях. Приводятся и обсуждаются соотношения цис-транс-изомеров у 17 оптических отбелителей в которых R_1 = сульфаниловая, метаниловая, ортаниловая, анилин-2,5-дисульфоновая, п-фенолсульфоновая кислота, морфолин, NH_2, анилин, циклогексиламин при R_2 = анилин и циклогексиламин. Объясняется явление снижения стабильности транс-изомера в случае ароматических заместителей.

Datorită prezenţei în molecula albitorilor bis-triazinilaminostilbenici (TAS-DS) a dublei legături stilbenice, aceşti albitori există sub două forme izomere, *cis* şi *trans*, aflate, în condiţii normale, la echilibru, într-un raport determinat de natura substituenţilor grefaţi la ciclul triazinic.



(I)

Cei doi izomeri se comportă diferit, atît ca fluorescenţă [1, 2], cît şi ca afinitate, pe suportul textil [3], doar izomerul *trans* avînd proprietăţi ce determină albirea optică a suporturilor celulozice şi poliamidice [4]. Deşi se cunosc, în prezent, cîteva sute de albitori optici de tip TAS-DS [5] (datorită variaţiilor în structura radicalilor R_1 şi R_2 din formula generală I) nu s-au realizat decît corelaţii empirice între structura albitorilor, spectrele în UV şi puterea de albire optică, respectiv, gradul de alb conferit suportului textil.

Chim. IOAN PREJMEREANU, Întreprinderea de Medicamente şi Coloranţi „Sintofarm" – Bucureşti.

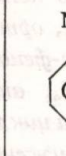
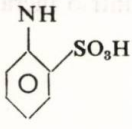
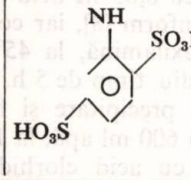
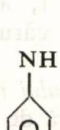
Partea experimentală

Au fost analizaţi 17 albitori optici, grupaţi în două serii, avînd structura generală (I), iar substituenţii R_1 şi R_2 au fost cei indicaţi în tabelul 1.

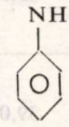
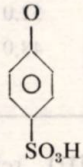
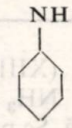
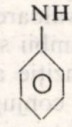
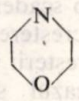
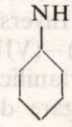
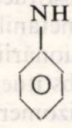
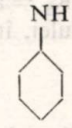
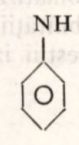
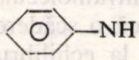
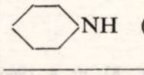
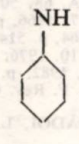
Toate sintezele produselor analizate au fost realizate conform datelor prezentate într-o lucrare anterioară [7], cu excepţia albitorului optic cu structura (XVII), tabelul 1, avînd R_1 = ciclohexilamină şi R_2 = anilină, a cărui sinteză se prezintă în continuare.

Sinteza albitorului (XII). S-a realizat condensarea I a 0,1 M clorură de cianuril cu 0,05 M acid 4,4-diaminostilben-2,2'-disulfonic, conform [8], iar condensarea a II-a, cu 0,1 M ciclohexilamină, la 45°C, în mediu—tampon de acetat de sodiu, timp de 5 h. Pasta de bicondensat obţinută după precipitare şi filtrare s-a condensat cu 13 g anilină în 600 ml apă, la 100°C, timp de 1 oră. S-a acidulat cu acid clorhidric la

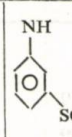
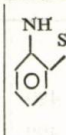
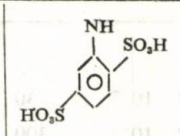
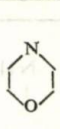
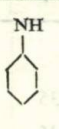
Tabelul 1

Nr. det.	R_1	R_2, Număr structură	Concentrația soluțiilor iradiate, %	Timp de iradiere, s	$A_T \cdot 10^{-3}$	$A_T' \cdot 10^{-3}$	$A_c \cdot 10^{-3}$	$A_c' \cdot 10^{-3}$	C_T, %	C_c, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1		(II)	2×10^{-3}	30	682	647	1147	1172	29,8	70,2
2			2×10^{-2}	300	682	622	1147	1186	27,9	72,1
3			2×10^{-2}	600	682	474	1147	1315	32,4	67,6
4			2×10^{-3}	30	730	685	1214	1243	27,9	72,1
5			2×10^{-2}	300	730	659	1214	1254	25,3	74,7
6			2×10^{-3}	30	557	435	1052	1178	35,4	64,6
7			$2\times1^{-0^2}$	300	578	424	1130	1258	29,8	70,2
8		(III)	2×10^{-3}	30	690	667	802	832	52,9	47,1
9			2×10^{-2}	300	690	657	802	822	34,3	65,7
10			2×10^{-2}	600	690	689	802	889	42,6	57,4
11			2×10^{-2}	600	603	492	738	840	42,9	57,1
12			2×10^{-2}	600	618	510	790	880	39,5	60,5
13		(IV)	2×10^{-3}	30	530	427	948	1020	28,1	71,9
14			2×10^{-2}	600	530	390	948	1049	28,7	71,3
15			2×10^{-2}	600	467	387	958	1027	29,6	70,4
16		(V)	2×10^{-3}	30	360	267	450	492	26,5	73,5
17			2×10^{-2}	600	360	240	450	503	26,1	73,9
18			2×10^{-2}	600	328	190	442	510	26,8	73,2
19		(VI)	2×10^{-3}	30	530	519	822	838	33,4	66,6
20			2×10^{-2}	300	540	486	822	859	31,0	69,0
21			2×10^{-2}	600	540	388	822	928	31,4	68,6
22			2×10^{-2}	600	465	357	798	868	27,4	72,6
23		(VII)	2×10^{-3}	30	516	398	502	547	28,2	71,8
24			2×10^{-2}	300	516	478	502	514	24,5	75,5
25			2×10^{-2}	600	516	398	502	544	26,8	73,2
26			2×10^{-2}	600	486	348	510	588	35,0	65,0
27		 (VIII)	2×10^{-3}	30	519	488	760	775	24,8	75,2
28			2×10^{-2}	300	519	492	760	775	27,5	72,5
29			2×10^{-2}	600	519	320	760	900	29,9	70,1
30			2×10^{-3}	30	474	364	662	730	30,7	69,3
31			2×10^{-3}	600	474	262	662	831	36,3	63,7
32			2×10^{-3}	30	493	347	705	798	30,8	69,2
33			2×10^{-2}	300	493	426	705	748	31,0	69,0
34			2×10^{-2}	600	493	288	705	838	31,2	68,8

(continuare din pag. 408)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35		(IX)	2×10^{-3}	30	499	379	441	502	36,5	63,5
36			2×10^{-2}	300	499	439	441	462	28,4	71,6
37			2×10^{-2}	600	499	300	441	539	35,8	64,2
38		 (X)	2×10^{-3}	30	494	419	548	598	37,5	62,5
39			2×10^{-2}	300	494	419	548	598	37,5	62,5
40			2×10^{-2}	600	494	299	548	683	38,4	61,6
41			2×10^{-2}	600	378	279	558	637	35,1	64,9
42		 (XI)	2×10^{-3}	30	652	629	300	314	57,0	43,0
43			2×10^{-2}	300	652	579	300	358	63,3	36,7
44			2×10^{-2}	600	652	468	300	437	61,8	38,2
45			2×10^{-2}	600	539	400	300	391	54,0	46,0
46		 (XII)	2×10^{-3}	30	652	509	830	884	22,9	77,1
47			2×10^{-2}	300	652	618	830	840	18,8	81,2
48			2×10^{-2}	600	652	472	830	907	25,2	74,8
49		 (XIII)	2×10^{-3}	30	774	625	331	428	60,3	39,7
50			2×10^{-2}	300	774	691	331	380	58,0	42,0
51			2×10^{-2}	600	774	558	331	501	64,8	35,2
52		 (XIV)	2×10^{-3}	30	791	708	790	827	30,9	69,1
53			2×10^{-2}	300	791	752	790	808	31,6	68,4
54			2×10^{-2}	600	791	697	790	828	28,8	71,2
55	NH_2		2×10^{-2}	600	724	512	758	839	26,7	73,3
56		 (XV)	2×10^{-3}	30	712	635	254	299	62,1	37,9
57			2×10^{-2}	300	712	687	254	265	55,2	44,8
58			2×10^{-2}	600	712	628	254	299	60,0	40,0
59			2×10^{-2}	600	610	488	260	339	60,3	39,7
60		 (XVI)	2×10^{-3}	30	323	318	591	602	54,6	45,4
61		 (XVII)	2×10^{-3}	30	360	350	312	320	48,0	52,0
62		(XVI)	2×10^{-3}	30	555	475	198	258	67,8	32,2
63			2×10^{-3}	30	460	450	197	202	53,8	46,2

Tabelul 2

R_2 \ R_1	Concentrația izomerilor, %							NH_3		
	cis	70,2	71,2	69,2	69,7	62,9	77,7	70,5	45,4	52,0
	trans	29,8	28,8	30,8	30,3	37,1	22,3	29,5	54,6	48,0
	cis	57,6	73,5	71,4	66,4	41,0	39,0	40,6	52,0	39,2
	trans	42,4	26,5	28,6	33,6	59,0	61,0	59,4	48,0	60,8

pH = 1—2, s-a filtrat, s-a trecut în sare de sodiu și s-a uscat, rezultînd 25 g albitor cu structura (XVII).

Cunoscîndu-se influența hotărîtoare în procesul de albire optică a izomerului *trans*, s-a căutat să se determine relația dintre structura albitorilor de tip TAS-DS, respectiv, între natura substituenților R_1 și R_2 din formula generală (I) și raportul izomerilor *cis-trans* la echilibru, în condiții normale. În acest scop, s-a determinat, cu ajutorul metodei iradierii cu radiații UV a soluțiilor izomerilor *cis-trans* la echilibru [6], raportul izomerilor la cele două serii de 8 albitori optici, avînd cîte un radical comun R_1 la fiecare pereche, dar R_2 fiind, pe rînd, anilină sau ciclohexilamină [7]. Pentru a se obține valori cît mai exacte, s-au realizat mai multe determinări, pe amestecuri provenite din sinteze diferite, pentru aceeași structură, cît și la timpi diferiți de iradiere a concentrațiilor diferite ale soluțiilor de izomeri *cis-trans*. Valorile absorbantelor izomerilor *cis* și *trans* A_c și A_T, la echilibru, cele după iradiere A_c și A_T, cît și raportul izomerilor, exprimat în procente, C_c și C_T, pentru seriile investigate sînt prezentate în tabelul 1.

Cantitățile procentuale C_c și C_T au fost calculate după ecuațiile [6]:

$$C_c = \frac{100\ A_c(A_T - A_{T'})}{A_{c'}A_T - A_cA_{T'}} \quad (1)$$

$$C_T = \frac{100\ A_T(A_{c'} - A_c)}{A_{c'}A_T - A_cA_{T'}} \quad (2)$$

Realizînd mediile concentrațiilor relative ale izomerilor *cis-trans* din tabelul 1, se obțin valorile din tabelul 2, care definesc raportul izomerilor la echilibru, în condiții normale, pentru fiecare structură în parte.

Interpretarea rezultatelor

Cu excepția substituenților R_1 = anilină, acid metanilic și acid ortanilic (structurile IV, V, VI, VII, XVI și XVII) procentul de izomer *trans* este mai mare în cazul R_2 = ciclohexilamină, decît pentru R_2 = anilină. Influența aromatizării substituenților la ciclul triazinic asupra reducerii procentului de izomer *trans* se observă și din faptul că cele mai mari procente de izomer *trans*, la echilibru, în condiții normale, se găsesc în cazul structurilor lipsite complet de substituenți aromatici (XIII, XV, XVIII), respectiv, cu R_1 = morfolină, NH_3 și ciclohexilamină și R_2 = =ciclohexilamină. Se poate deduce din aceste date că aromatizarea substituenților la ciclul triazinic conferă, în general, o deplasare a raportului izomerilor spre forma *cis*, dar valoarea absolută a raportului este determinată de ambii substituenți, respectiv, de energia stării de tranziție a ansamblului moleculei. Probabil, extinderea conjugării prin aromatizarea substituenților la ciclul triazinic duce la o scădere a stabilității formei *trans*, respectiv, la o creștere a energiei acestuia, cu efecte directe asupra creșterii procentului izomerului *cis*. Inversările din cazul structurilor, (IV)—(V) și (VI)—(VII), cu R_1 = acid metanilic și, respectiv, acid ortanilic, se datoresc, probabil, perturbărilor în conjugare datorită atracțiilor între grupa sulfonică a substituentului și atomul de azot cu afinitate protonică al ciclului triazinic. Se cunoaște că aromatizarea substituentului R_2 în cazul R_1 = acid ortanilic și acid metanilic duce la o scădere a conjugării, datorită torsionării prin atracții intramoleculare [7]. În cazul substituentului R_1 = anilină, creșterea procentului de izomer *trans* prin aromatizare, respectiv, creșterea stabilității energetice a moleculei cu toți substituenții aromatici identici (structura XVI), respectiv, $R_1 = R_2$ = anilină, se datorește simetriei perfecte a moleculei, în cazul izomerului *trans*.

Concluzii

În afara cazurilor cînd nivelul energetic al izomerilor este determinat de simetria moleculei sau de efecte speciale intramoleculare, aromatizarea substituenților provoacă o scădere a stabilității izomerului *trans*, procentul la echilibru al acestui izomer fiind mai mic.

Bibliografie

1. LAUTER, J. J.S.D.C. **82**, nr. 4, 1966, p. 125.
2. YAMASHITA, Y. și ORYU, A. Kochi Diagaku Gakujutsu Kenkyu Hokoku Shizen Kayako, **15**, 1966, p. 37. C. A. **68**, 50953.
3. WAGNER, A. Bayer Farbenrevue-Sonderheft 7, 1966, p. 6.
4. THEIDEL, H. Melliand Textilber., **45** nr 5, 1964, p. 514.
5. CĂLIN, C. și colab., Rev. Chim. **27**, nr. 10, 1976, p. 836.
6. PREJMEREANU, I. Rev. Chim. **33**, nr. 10, 1982, p. 902.
7. PREJMEREANU, I., CULIC, C. V. și IVAN, F. Rev. Chim. **34**, nr. 5, 1983, p. 403
8. GROSZ, P., DOMIDE, A., DINCĂ, V., BĂDOI, L., Brevet R.S.R. 55730, 1970.

Intrat în redacție: 26.IV.1983

ION BOLOCAN
HORIA FLORESCU
ADRIAN BOERU
FLAVIAN CUIBAN

Influența presiunii asupra pirolizei industriale a amestecurilor de etan—propan

C.Z.: 66.092:547.212/.213

Prin selectarea și prelucrarea unui număr mare de date obținute din exploatarea industrială a instalației de piroliză a amestecurilor de etan—propan, s-a evidențiat influența variației presiunii asupra conversiei și a distribuției produșilor de piroliză. Creșterea presiunii la temperatură constantă se manifestă prin creșterea timpului de reacție, cu amplificarea conversiei și a randamentului în etilenă. Pentru conversie constantă, creșterea presiunii duce la scăderea randamentelor în etilenă și propilenă.

By selection and analysis of many data obtained from an industrial plant of ethane-propane mixture pyrolysis the influence of pressure on conversion and product distribution was evidenced. The increase of pressure at constant temperature contributes to the growth of residence time having as conseqence the increase of conversion and of the ethylene yield. At constant conversion the increase of pressure has as consequence the decrease of ethylene and propylene yields.

Путем отбора и обработки большого числа данных, полученных на промышленной установке пиролиза этан-пропановых смесей было выявлено влияние давления на конверсию и распределение продуктов пиролиза. Повышение давления при постоянной температуре ведет к увеличению времени реакции, конверсии и выхода этилена. Повышение давления при постоянной конверсии приводит к уменьшению выхода этилена и пропилена.

Analiza datelor obținute pe parcursul unor lungi perioade de funcționare a instalațiilor industriale de piroliză poate oferi indicații utile pentru cunoașterea mai detaliată a procesului și pentru exploatarea lui rațională, ținînd seama de variația condițiilor de operare. Deși condițiile de lucru sînt apropiate de condițiile de echilibru, fiind influențate de presiune, cinetica globală de descompunere termică a etanului și a propanului este descrisă satisfăcător de o relație de viteză de ordinul unu, în care conversia depinde de temperatură și de timpul de reacție, fără a include presiunea [1, 2, 3]. În realitate, presiunea influențează indirect conversia, prin intermediul timpului de staționare, care, pentru un reactor dat, se mărește odată cu creșterea presiunii. Presiunea din reactor contribuie la circulația materiilor prime, a aburului și a produșilor de reacție. Ea este influențată de gradul de cocsare a serpentinei și a răcitorului de gaz cracat, fiind limitată, în zona de ieșire, de valoarea maximă admisă pentru aspirația compresorului de gaze. Presiunea de intrare se modifică datorită variației debitelor de materie primă și abur și crește pe parcurs, datorită depunerilor de cocs. Se constată experimental creșterea mai accelerată a presiunii spre sfîrșitul perioadei de funcționare între două decocsări, ceea ce constituie un prim indiciu pentru oprirea procesului de piroliză și decocsare a reactorului. Profilul presiunii gazelor în lungul reactorului nu se poate determina experimental și o imagine apropiată de cea reală se poate obține din calcule de modelare a pirolizei amestecurilor de etan—propan [4], prezentată în figura 1. Se remarcă accentuarea scăderii presiunii în zona de ieșire, ca urmare a modificării compoziției și a creșterii volumului efluentului, pe măsura intensificării reacțiilor de piroliză.

Scopul studiului este de a evidenția influența presiunii din reactorul de piroliză care se modifică pe parcursul exploatării și care influențează, implicit, atît conversia materiei prime, cît și distribuția produșilor. Lucrarea a cuprins colectarea și prelucrarea unui volum mare de date corespunzătoare perioadelor de funcționare a cuptoarelor de piroliză între două decocsări, investigîndu-se circa 700 de zile de exploatare pe parcursul a 8 ani. Pentru selectarea și prelucrarea volumului mare de date s-a elaborat un program pentru calculator, cu ajutorul căruia s-au realizat atît selectarea datelor (după două criterii: compoziția materiei prime — temperatura de ieșire și compoziția materiei prime — conversie), cît și diverse calcule (debite, presiuni parțiale, expansia, conversia globală, selectivitate, randament). Schema logică a blocului de selectare a datelor este prezentată în figurile 2 și 3. Pe această cale s-au extras 20 de seturi de date cu parametri constanți, care au fost examinate pentru a desprinde influența variației presiunii asupra procesului de piroliză.

Prezentarea rezultatelor

S-a urmărit influența presiunii (media între intrare și ieșire pentru parametrii selectați) asupra conversiei

Ing. ION BOLOCAN și prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Tehnologia și Chimizarea Petrolului și Gazelor.
Ing. HORIA FLORESCU și ing. ADRIAN BOERU, Combinatul Petrochimic — Brazi.

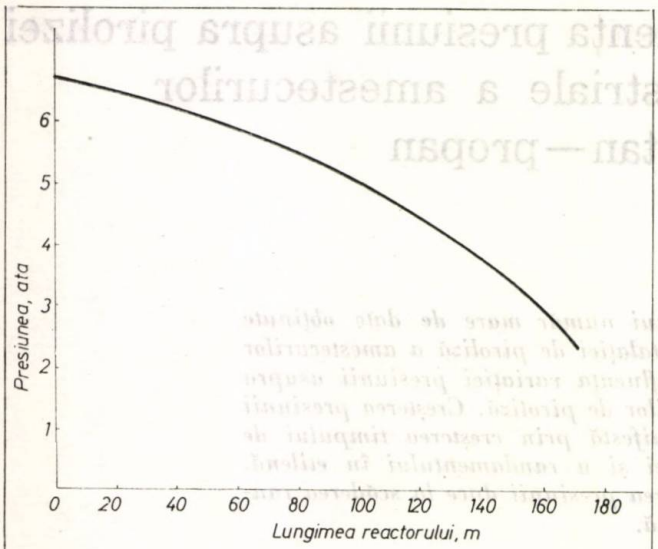


Fig. 1. Variația presiunii, în funcție de lungimea reactorului în zona de radiație.

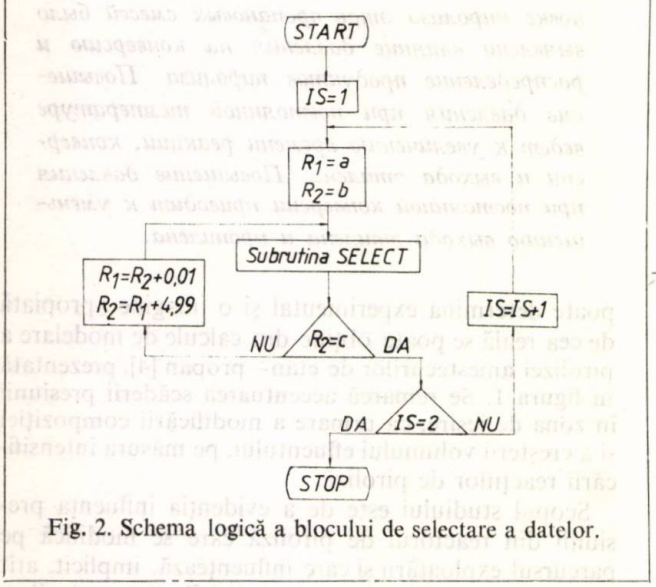


Fig. 2. Schema logică a blocului de selectare a datelor.

globale și asupra randamentelor în etilenă, propilenă, butene și butadienă. Dependența conversiei globale de presiune la piroliza amestecului de etan—propan (25% g C_2H_6) pentru trei valori ale temperaturii de ieșire (795; 811 și 832°C) este prezentată în figura 4. Creșterea presiunii conduce la mărirea conversiei globale, ca urmare a creșterii timpului de staționare a materiei prime în reactor. La 811°C, mărirea presiunii de la 3,3 la 3,9 at are ca efect creșterea conversiei cu circa 3%. Modificarea presiunii în reactor la temperatură constantă (811°C) are repercusiuni și asupra distribuției principalilor produși de piroliză. Paralel cu creșterea presiunii ($\Delta P = 0,6$ at) randamentul în etilenă crește cu circa 8%, în timp ce, pentru propilenă, curba de variație indică o micșorare a randamentului cu aproximativ 15% (fig. 5). Conținutul în butene scade, iar randamentul în butadienă marchează o ușoară creștere, pe măsura creșterii presiunii în zona de reacție (fig. 6).

Corelarea randamentelor cu presiunea la temperatură constantă reflectă mai ales influența timpului de staționare, care se mărește odată cu creșterea presiunii. Pentru a evidenția influența presiunii asupra procesului, s-au selectat și date de conversie constantă, reprezentîndu-se variațiile randamentelor principalilor produși în funcție de presiune, la conversie constantă (0,70). Creșterea presiunii medii, de la 3,5 la 4,1 at, are ca efect micșorarea randamentelor în etilenă și propilenă cu 6% și, respectiv, 5% (fig. 7). Randamentul în butene scade, iar randamentul în butadienă crește, pe măsura creșterii presiunii în reactor (fig. 8).

Discuția rezultatelor

Din examinarea datelor industriale, rezultă că modificarea presiunii în reactor, datorită depunerilor de cocs, afectează într-o măsură însemnată desfășurarea procesului de piroliză. Presiunea influențează indirect conversia, prin intermediul timpului de staționare, care se mărește odată cu creșterea presiunii în reactor, conducînd la creșterea gradului de transformare a etanului și a propanului. Deși în etapele elementare ale descompunerii hidrocarburilor au loc și reacții care conduc la scurtarea lanțului, fiind favorizate de creșterea presiunii (recombinări de radicali, adiții la legături multiple etc.), evidențierea creșterii conversiei odată cu mărirea presiunii arată că influența acesteia, datorată timpului de staționare, asupra descompunerii termice globale este mai pronunțată decît influența presiunii asupra etapelor elementare de întrerupere a lanțului de reacție. Creșterea presiunii la temperatură

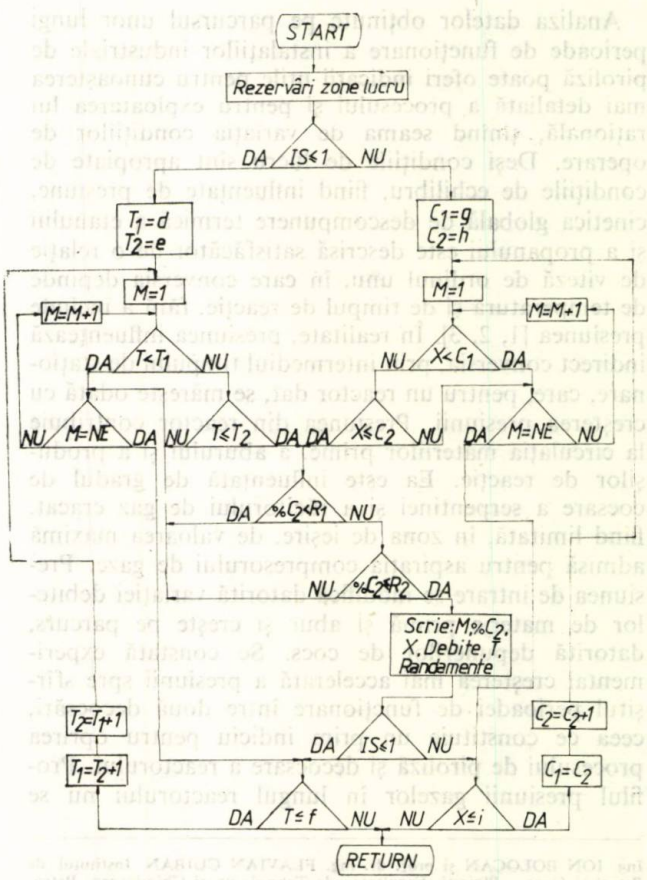


Fig. 3. Schema logică a subrutinei „Select".

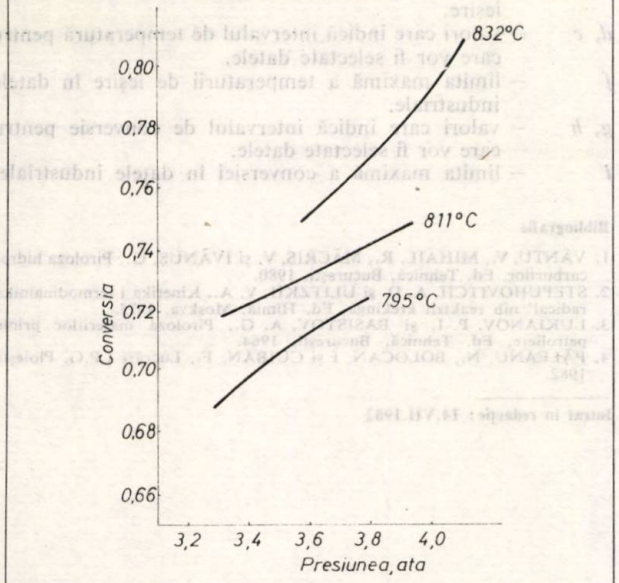


Fig. 4. Variația conversiei globale în funcție de presiune la piroliza amestecului de etan și propan (25% g C_2H_6).

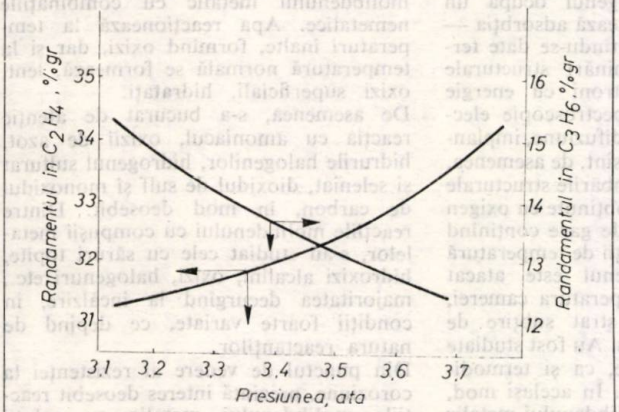


Fig. 5. Variația randamentelor în etilenă și propilenă în funcție de presiune la piroliza amestecului de etan și propan (25% g C_2H_6), la temperatură constantă (811°C).

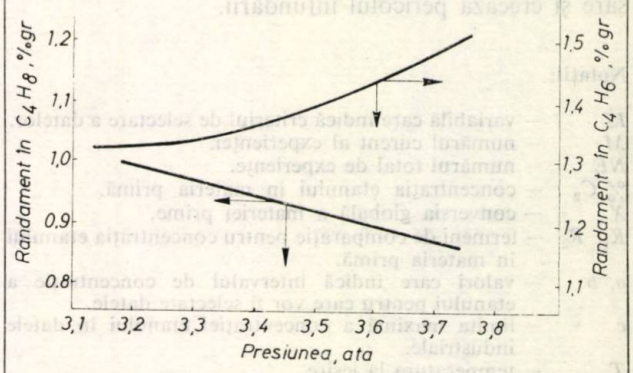


Fig. 6. Variația randamentelor în butene și butadienă în funcție de presiune la piroliza amestecului de etan și propan (25% g C_2H_6), la temperatură constantă (811°C).

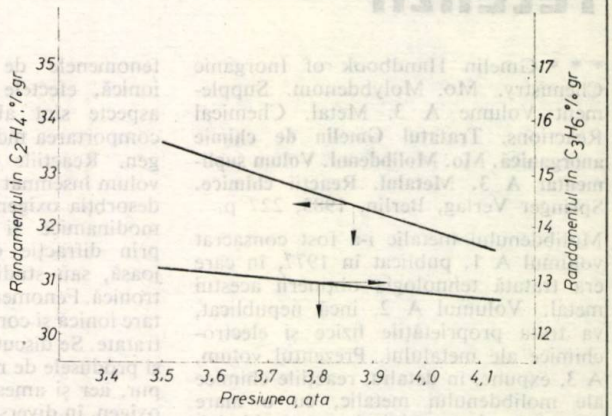


Fig. 7. Variația randamentelor în etilenă și propilenă, în funcție de presiune, la piroliza amestecului de etan și propan (25% g C_2H_6), la conversie constantă (0,7).

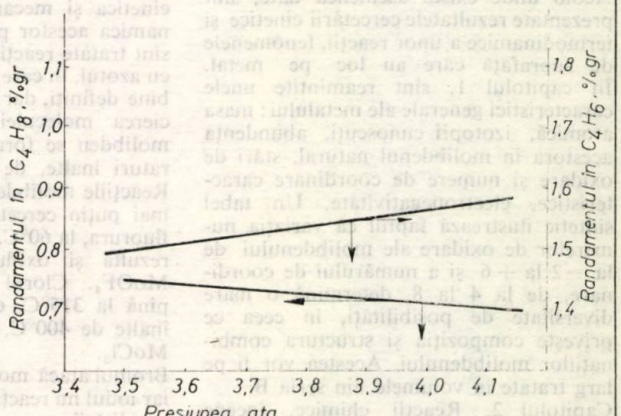


Fig. 8. Variația randamentelor în butene și butadienă, în funcție de presiune, la piroliza amestecului de etan și propan (25% g C_2H_6), la conversie constantă (0,7).

constantă are ca efect mărirea randamentului de etilenă și scăderea celui de propilenă, ca urmare a intensificării reacțiilor de piroliză cu participarea propilenei, ceea ce duce la formarea etilenei, pe măsura creșterii timpului de staționare. Presiunea afectează distribuția produșilor la conversie constantă, modificînd, într-o anumită măsură, ponderea reacțiilor care decurg, cu variația numărului de moli, chiar în condițiile în care temperatura are rolul determinant. Micșorarea randamentului de etilenă și propilenă, odată cu creșterea presiunii la conversia constantă, poate fi o indicație asupra intensificării reacțiilor de condensare, cu participarea acestor produși.

Concluzii

Creșterea presiunii datorită depunerilor de cocs influențează atît conversia, cît și distribuția produșilor, pe seama creșterii timpului de staționare și a deplasării echilibrelor reacțiilor de formare și de dispariție a produșilor. La temperatură constantă, crește randamentul de etilenă și scade randamentul de propilenă, pe seama creșterii timpului de reacție, în timp ce, la conversia constantă, randamentele de etilenă și propilenă scad pe seama participării lor la alte reacții, ce duc la produși superiori, cu formare eventuală de cocs. Creșterea presiunii totale în instalație atrage după sine reducerea productivității, datorită creșterii timpului de reacție, chiar dacă conversia se mărește în mică măsură. Creșterea presiunii de intrare nu

poate fi nelimitată, deoarece amplificarea accelerată a depunerilor de cocs îngreuiază procesul de decocsare şi creează pericolul înfundării.

Notaţii:

IS — variabilă care indică criteriul de selectare a datelor.
M — numărul curent al experienţei.
NE — numărul total de experienţe.
$\%\ C_2$ — concentraţia etanului în materia primă.
X — conversia globală a materiei prime.
R_1, R_2 — termeni de comparaţie pentru concentraţia etanului în materia primă.
a, b — valori care indică intervalul de concentraţie a etanului pentru care vor fi selectate datele.
c — limita maximă a concentraţiei etanului în datele industriale.
T — temperatura la ieşire.
T_1, T_2 — termeni de comparaţie pentru temperatura de ieşire.
d, e — valori care indică intervalul de temperatură pentru care vor fi selectate datele.
f — limita maximă a temperaturii de ieşire în datele industriale.
g, h — valori care indică intervalul de conversie pentru care vor fi selectate datele.
i — limita maximă a conversiei în datele industriale.

Bibliografie

1. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V. şi IVĂNUŞ, G., Piroloza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
2. STEPUHOVITCH, A. D. şi ULITZKII, V. A., Kinetika i termodinamika radical' nih reaktzii krekinga, Ed. Himia, Moskva, 1975.
3. LUKIANOV, P. I. şi BASISTOV, A. G., Piroloza materiilor prime petroliere. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964.
4. PĂLEANU, N., BOLOCAN, I şi CUIBAN, F., Lucrări I.P.G. Ploieşti 1982.

Intrat în redacţie: 14.VII.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mo. Molybdenum. Supplement Volume A 3. Metal. Chemical Reactions. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Mo. Molibdenul. Volum suplimentar A 3. Metalul. Reacţii chimice.** Springer Verlag, Berlin, 1983, 227 p.

Molibdenului metalic i-a fost consacrat volumul A 1, publicat în 1977, în care era tratată tehnologia obţinerii acestui metal. Volumul A 2, încă nepublicat, va trata proprietăţile fizice şi electrochimice ale metalului. Prezentul volum, A 3, expune, în detaliu, reacţiile chimice ale molibdenului metalic, cu o mare diversitate de reactivi şi agenţi chimici. Aceste reacţii au fost cercetate intens, cele cu oxigenul, acizii şi alcaliile, bucurîndu-se de o atenţie deosebită. Acolo unde există asemenea date, sînt prezentate rezultatele cercetării cinetice şi termodinamice a unor reacţii, fenomenele de suprafaţă care au loc pe metal. În capitolul 1, sînt reamintite unele caracteristici generale ale metalului: masa atomică, izotopii cunoscuţi, abundenţa acestora în molibdenul natural, stări de oxidare şi numere de coordinare caracteristice, electronegativitate. Un tabel sintetic ilustrează faptul că variaţia numerelor de oxidare ale molibdenului de la -2 la $+6$ şi a numărului de coordinare, de la 4 la 8, determină o mare diversitate de posibilităţi, în ceea ce priveşte compoziţia şi structura combinaţiilor molibdenului. Acestea vor fi pe larg tratate în volumele din seria B.

Capitolul 2, Reacţii chimice, începe cu o bibliografie cuprinzătoare, în care sînt citate lucrări de sinteză, referitoare la molibdenul metalic şi la fenomenele de adsorbţie—chemisorbţie, care au loc pe suprafeţele solide şi care joacă un rol deosebit în reacţiile chimice ale metalului. Sînt apoi citate reacţiile molibdenului metalic cu particule elementare, în particular, cu fluxuri puternice de neutroni, din care rezultă hidrogen şi heliu, ca urmare a unor procese nucleare, de tip (n, p) şi (n, α).

Reacţiile molibdenului cu nemetalele sînt tratate pe larg, deoarece există o bogată literatură pe această temă. Se discută adsorbţia şi chemisorbţia gazelor nobile fenomenele de difuziune şi implantare ionică, efectele de suprafaţă. Aceleaşi aspecte sînt abordate în legătură cu comportarea molibdenului faţă de hidrogen. Reacţiile cu oxigenul ocupă un volum însemnat: se tratează adsorbţia — desorbţia oxigenului, citîndu-se date termodinamice şi determinări structurale prin difracţie de electroni cu energie joasă, sau studii de spectroscopie electronică. Fenomenele de difuziune, implantare ionică şi coroziune sînt, de asemenea, tratate. Se discută schimbările structurale şi produsele de reacţie obţinute cu oxigen pur, aer şi amestecuri de gaze conţinînd oxigen, în diverse condiţii de temperatură şi umiditate. Molibdenul este atacat superficial chiar la temperatura camerei, acoperindu-se cu un strat subţire de oxid, albastru sau negru. Au fost studiate cinetica şi mecanismele, ca şi termodinamica acestor procese. În acelaşi mod, sînt tratate reacţiile molibdenului metalic cu azotul, în care nu se formează compuşi bine definiţi, dar metalul facilitează disocierea moleculei de azot. Nitruri de molibden se formează numai la temperaturi înalte, de peste 2 300°C.

Reacţiile molibdenului cu fluorul au fost mai puţin cercetate; se formează hexafluorura, la 60°C, iar în prezenţa aerului rezultă şi oxifluoruri, ca MoO_2F_2 şi $MoOF_4$. Clorul nu atacă molibdenul pînă la 315°C, dar, la temperaturi mai înalte de 400°C, formează pentaclorură $MoCl_5$.

Bromul atacă molibdenul numai la 450°C iar iodul nu reacţionează decît în prezenţa umidităţii.

Reacţia molibdenului cu sulful a fost, de asemenea, bine studiată. Vaporii de sulf reacţionează cu molibdenul numai la temperaturi mai mari de 450°C, formîndu-se mai multe sulfuri, în amestec. Produsul final este disulfura MoS_2, care disociază, parţial, la 1 300°C. Seleniul formează diseleniura MoS_2, la temperaturi de peste 800°C.

Alte nemetale, care reacţionează cu molibdenul, în diferite condiţii, sînt borul, carbonul, siliciul, fosforul, arsenul, stibiul, formînd produşi solizi.

Un subcapitol vast descrie reacţiile molibdenului cu metalele. Se formează aliaje sau combinaţii intermetalice, în condiţii care variază mult de la un metal la altul.

Următorul subcapitol prezintă reacţiile molibdenului metalic cu combinaţiile nemetalice. Apa reacţionează la temperaturi înalte, formînd oxizi, dar şi la temperatură normală se formează, lent, oxizi superficiali, hidrataţi.

De asemenea, s-a bucurat de atenţie reacţia cu amoniacul, oxizii de azot, hidrurile halogenilor, hidrogenul sulfurat şi seleniat, dioxidul de sulf şi monoxidul de carbon, în mod deosebit. Dintre reacţiile molibdenului cu compuşii metalelor, s-au studiat cele cu săruri topite, hidroxizi alcalini, oxizi, halogenuri etc., majoritatea decurgînd la încălzire, în condiţii foarte variate, ce depind de natura reactanţilor.

Din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune, prezintă interes deosebit reacţiile molibdenului metalic cu soluţii apoase acide. S-au studiat, detaliat, reacţiile cu acizii azotic, fluorhidric, clorhidric, sulfuric, cromic şi cu amestecuri de acizi. Aceeaşi atenţie s-a acordat reacţiilor cu soluţii apoase alcaline: hidroxid de sodiu, potasiu sau amoniu. Sînt prezentate condiţiile în care metalul rezistă şi cele în care este atacat de aceşti reactivi.

Sînt apoi prezentate reacţiile molibdenului cu soluţiile de săruri. Sărurile oxidate atacă, relativ uşor, metalul. În încheiere, sînt citate reacţii cu diferite materiale: gaze de combustie, apă de mare, ceramică, sticle, precum şi cu substanţe organice: hidrocarburi (la peste 1 000°C, se produce carbonizare), acizi organici, derivaţi halogenaţi.

Volumul este o enciclopedie completă a reacţiilor molibdenului metalic, util celor care trebuie să cunoască comportarea acestui metal faţă de diferiţi reactanţi. În volum este sintetizată exhaustiv literatura publicată pînă în anul 1979, cu numeroase citări ale unor lucrări mai recente. Textul este integral în limba engleză. Autorii volumului, dr. E. Best şi I. Hinz, sînt cercetători documentarişti ai Institutului Gmelin, din Frankfurt.

I. HAIDUC

GAVRIL NIAC

Metodă cinetică de determinare a izotermelor de adsorbție. Erori și corecții

C.Z.: 541.183: 519.2: 66.07

Analiza statistică a 9 serii de cîte 8—30 determinări indică erori întîmplătoare, care, exprimate prin eroarea pătratică medie în distribuție Student, pentru o probabilitate de 95%, se situează între 0,7 și 4,7%. Dintre erorile sistematice se examinează cele datorate suprapunerii peste difuziune a curgerii vaporilor, cele provocate de creșterea temperaturii în cursul determinărilor și cea cauzată de diferența de greutate dintre vapori și aer. Primele două, care afectează presiunea relativă a vaporilor, se situează pentru benzen între 0 și 6% și se compensează reciproc în mare măsură, în timp ce ultima, care afectează coeficientul de adsorbție, nu depășește 1—3%. Pentru erorile sistematice se calculează formule de corecție.

The statistical analysis of 9 sets of 8—30 measurements each reveals errors, which expressed as the mean-square deviation in Student distribution, amount to 0.7—4.7% for a probability of 95%. Some systematic errors are also examined: the error due to the transport of the vapor by flow, along with diffussion errors by the change of temperature during the experiment, and the errors induced by the difference between vapor and air densities. The former two errors, affecting the relative vapor pressure, amount for benzene to 0—6% partly cancel out, since they are opposite in sign while the latter, which affects the adsorption coefficient, does not exceed 1—3%. Correction formulas for these sistematic errors are derived.

Статистический анализ 9-и серий по 8—30 определений показывает случайные погрешности. Эти погрешности, выраженные через среднюю квадратичную величину в распределении Студент, для вероятности 95%, располагаются в интервале 0,7—4,7%. Среди систематических погрешностей экзаминируются те которые происходят от накладывания на диффузию течения паров, от роста температуры в ходе определения и от разницы в весах паров и воздуха. Первые две, которые сказываются на относительное давление паров, лежат для бензола между 0 и 6% и в большой степени взаимно компенсируются, в то время как последняя которая влияет на коеффициент адсорбции не превышает 1—3%. Для систематических погрешностей расчитываются формулы коррекции.

1. Principiul metodei

Metoda cinetică de determinare a ramurii de desorbție a izotermelor de echilibru se bazează pe aflarea masei lichidului adsorbit, prin cîntărire pe balanța analitică și măsurarea presiunii relative a vaporilor — P/P_0 — prin viteza de scădere a greutății, cutiei, vaporii difuzînd prin orificiile practicate în capacul cutiei, în care se află sistemul adsorbit—adsorbent. Metoda a fost descrisă amănunțit în literatura de specialitate [1—3].

Figura 1 redă schematic principiul metodei. Peste adsorbentul așezat în cutie, într-un strat de 1—2 mm, și cîntărit (de preferință, exact 1 g) se pune benzen sau alt adsorbtiv (alcool etilic, metanol, tetraclorură de carbon, acetonă etc.), pînă la înecarea adsorbentului. Se acoperă cu capacul perforat și se pune pe talerul balanței. În cutia balanței, se introduce o cantitate mai mare de cărbune activ, pentru a asigura reținerea completă a vaporilor care difuzează din cutia perforată. În felul acesta, se menține în afara cutiei presiunea parțială a vaporilor egală cu zero.

Dacă echilibrul de vaporizare și, apoi, de adsorbție se stabilește rapid, în comparație cu difuziunea vaporilor prin perna de aer din orificiile capacului, atunci viteza de difuziune, măsurată prin viteza de scădere a greutății cutiei, este proporțională cu presiunea parțială a vaporilor din cutie. Dacă se notează cu m viteza de scădere a greutății cutiei în perioada desorbției și se folosește indicele 0 pentru perioada inițială a evaporării,

Prof. dr. chim. GAVRIL NIAC, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca.

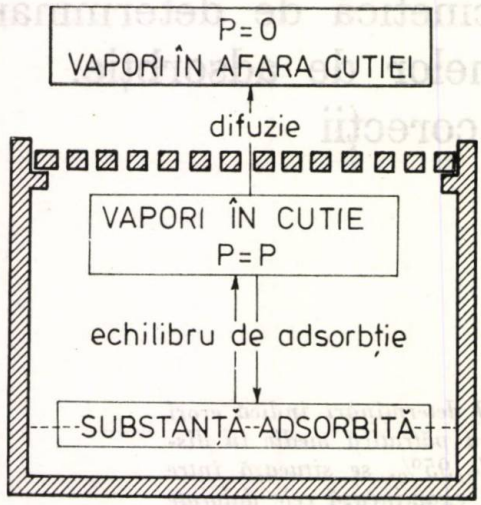


Fig. 1. Schema fenomenelor care au loc în cutia cu capac perforat.

atunci această proporționalitate este exprimată de ecuațiile:

$$\dot{m} = -\frac{dm}{dt} = D'P \qquad (1)$$

și:

$$\dot{m}_0 = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_0 = D'P_0 \qquad (2)$$

Trecînd de la diferențiale la mărimi finite foarte mici și menținînd Δm constant, prin împărțirea celor două ecuații se obține:

$$x = \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta t_0}{\Delta t}. \qquad (3)$$

La început, presiunea parțială a vaporilor este constantă, fiind chiar tensiunea de vapori (saturanți), P_0, deoarece există exces de lichid. După evaporarea acestui exces, cînd începe desorbția (sau evaporarea din capilare), P va fi variabil, dependent de coeficientul de adsorbție a, adică de cantitatea adsorbită, măsurată direct la balanță.

În felul acesta, se află cele două coordonate ale izotermei de adsorbție, a și x, folosind, ca instrumente de lucru, balanța analitică și cronometrul. Simplitatea metodei a făcut să fie folosită acolo unde nu se dispune de aparatură mai complexă, precum și acolo unde este nevoie de un număr mare de determinări comparative.

Din ramura de desorbție a izotermei, se pot calcula apoi, suprafața specifică și curba de distribuție a porilor.

Din punctul de vedere al erorilor care se pot comite, este important de subliniat că viteza de scădere a greutății se măsoară cronometrînd timpul în care greutatea scade cu $\Delta m = 0{,}2-5$ mg (de regulă $\Delta m = 2$ mg). Se alege Δm astfel încît să nu se comită o eroare prea mare, nici la evaluarea lui Δm, nici la cronometrarea timpului Δt, care nu trebuie să fie mai mic de 10 s.

Pentru aflarea lui Δt_0, se fac mai multe citiri, pînă la evaporarea excesului de lichid, și apoi se calculează media.

Erorile care afectează determinarea izotermei, deci a coeficientului de adsorbție a și a presiunii de vapori $P - \frac{\Delta m}{\Delta t}$, vor fi *întîmplătoare* (erori de citire, de cronometrare și cele datorate oscilațiilor balanței) și *sistematice*. Printre ultimele se numără cele care provin din presupunerile simplificatoare care s-au făcut la expunerea principiului metodei:

— constanța temperaturii;
— îndepărtarea vaporilor, exclusiv prin difuziune;
— egalitatea densității vaporilor cu cea a aerului.

În lucrare se discută și se evaluează aceste erori.

2. Erori întîmplătoare

Aceste erori pot afecta atît determinarea coeficientului de adsorbție a, cît și a presiunii relative. Dacă se lucrează cu o balanță analitică, avînd o eroare absolută de 0,1—0,2 mg, în cazul unor cantități de substanță adsorbită între 100 și 400 mg, eroarea determinării coeficientului de adsorbție este de 0,025—0,2%. Această eroare relativă este foarte mică și se poate neglija.

În schimb, determinarea presiunii relative este afectată de o eroare relativă însemnată, ca urmare a impreciziei de citire (0,1—0,2 mg) a intervalului Δm, relativ mic, a erorii de cronometrare a intervalelor de timp Δt — de ordinul zecilor de secunde — și a neuniformității mișcării balanței, chiar dacă ea a fost amortizată critic.

Experimental, evaluarea erorii vitezei de scădere a greutății se poate face precis, pentru perioada în care are loc evaporarea excesului de substanță adsorbită. În cazul unei balanțe semiautomate Sartorius, amortizată cu aer, s-au găsit pentru benzen, ca substanță adsorbită, datele trecute în tabelul 1. S-au efectuat 9 serii de determinări, variind diferiți parametri: viteza de evaporare (prin mărimea și numărul perforațiilor din capac), durata Δt_0 și variația masei Δm. În tabelul 1 s-a înregistrat și variația temperaturii, indicată de un termometru cu rezervorul mic și capilara fină, introdus direct în cutia de pe balanță, prin capacul ei. Se vede că această variație de temperatură se situează între 0,1 și 0,7 grd. Erorile măsurătorilor individuale ale variației de masă Δm,

Tabelul 1

ERORI ÎNTÎMPLĂTOARE ALE VARIAȚIEI DE MASĂ, Δm, ÎN METODA CINETICĂ DE DETERMINARE A IZOTERMELOR DE DESORBȚIE

Nr. crt.	Nr. de probe	Δt_0 mediu, s.	Δm, mg	Eroarea pătratică medie a unei determinări s.t., %	Intervalul de încredere pentru pragul de semnificație 0,05, %	Intervalul de temperatură, °C
1	23	300	27	±2	±0,4	nu s-a urmărit
2	30	120	10,7	±3	±0,55	21,0—21,6
3	25	13,2	1	±2	±0,4	19,5—19,9
4	25	12,8	1	±4	±0,8	19,0—19,6
5	10	40,63	4	±0,73	±0,23	23,2—23,5
6	12	27,52	2	±1,1	±0,32	17,8—18,5
7	11	29,75	2	±2,5	±0,8	17,9—18,0
8	8	16,34	2	±4,2	±1,2	nu s-a urmărit
9	10	25,46	2	±3,6	±1,2	nu s-a urmărit

calculate în distribuție Student, pentru un prag de semnificație de 0,05, se situează între 0,7 și 4,2%.

Analiza datelor din tabel sugerează condițiile optime de lucru, care corespund la 4 mg scădere de greutate în 40 s (eroarea unei măsurători individuale de 0,7%), dar sînt mulțumitoare și condițiile în care se măsoară un interval de timp de peste 20 (pentru 2 mg).

Din tabel se vede că variația temperaturii nu introduce erori mai mari decît ceilalți factori aleatori din perioada evaporării. Întrucît eroarea pătratică medie a mediei lui Δt_0 este sub 1%, iar pe măsură ce scade presiunea parțială a vaporilor din cutie, se reduce eroarea de determinare a timpului, se poate trage concluzia că presiunea relativă se poate determina cu erori întîmplătoare — deci necontrolabile — de cel mult 4%.

În figura 2 s-au reprezentat datele experimentale corespunzătoare desorbției benzenului de pe alumină activă. În loc de puncte, s-au trasat drepte orizontale cu lungimea egală cu eroarea pătratică medie, pentru a ilustra mai bine aceste erori.

3. Erori sistematice

3.1. *Creșterea temperaturii în cursul determinării*

Întrucît în cursul desorbției viteza de evaporare a substanței adsorbite scade, căldura îndepărtată din cutie, datorită evaporării și desorbției în unitatea de timp, scade și ea, determinînd o ușoară creștere a temperaturii sistemului. Dacă se măsoară temperatura din timp în timp, se pot face corecții pentru influența temperaturii. Aceasta se va manifesta o dată prin modificarea tensiunii de vapori, după legea lui Clausius-Clapeyron și, apoi, prin modificarea coeficientului de difuziune. Figura 3 redă cîteva curbe de adsorbție în coordonate masă—timp, alături fiind dată și temperatura în funcție de timp.

a. *Modificarea tensiunii de vapori* rezultă din ecuația lui Clausius-Clapeyron, care, pentru diferențe mici, se poate scrie:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \tag{4}$$

Dacă $P_1 > P_2$ și se pune $P_2 = P$ și $P_1 = P + \Delta P$, se obține:

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta P}{P}\right) = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \tag{5}$$

Pentru diferențe mici ΔP, dezvoltarea în serie a logaritmului poate fi oprită la primii doi termeni, ceea ce duce la:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \Delta T = \alpha \Delta T \tag{6}$$

Valorile coeficientului α, pentru cîteva lichide folosite în metoda cinetică de determinare a izotermelor de adsorbție, sînt date în tabelul 2. Se vede din acest tabel că, pentru o creștere cu 1° a temperaturii, presiunea vaporilor crește cu 4—6 %, în funcție de natura substanței folosite. Pentru benzen această creștere este de circa 4,3 %.

b. *Modificarea coeficientului de difuziune* cu temperatura este dată de relația:

$$D_1 = D_2 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1,5} \tag{7}$$

De aici, se obține pentru diferențe mici:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{1,5}{T} \Delta T = 0,005\ \Delta T \tag{8}$$

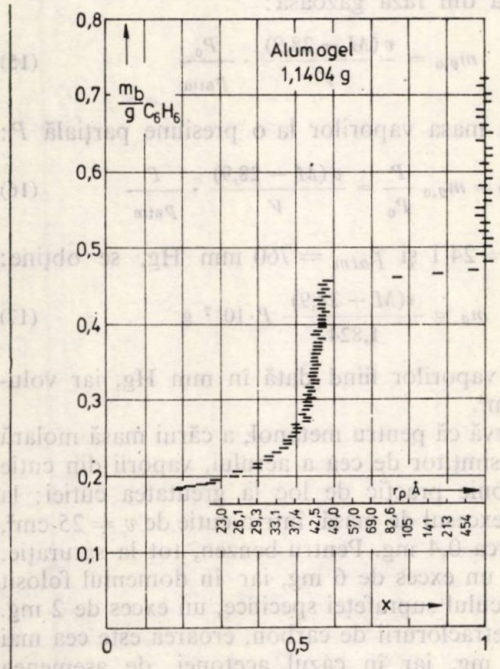


Fig. 2. Izoterma de desorbție a benzenului pe alumogel. Lungimea liniuțelor ilustrează mărimea erorii întîmplătoare.

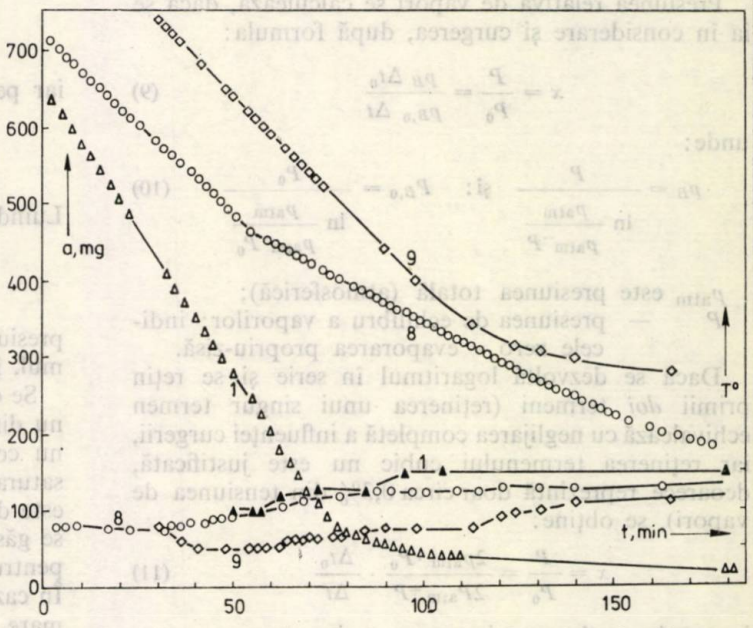


Fig. 3. Scăderea greutății cutiei în cazul benzenului adsorbit pe cărbune activ (curbele *1* și *9*) și alumogel (curba *8*). Curbele din partea de jos indică mersul temperaturii (scara din stînga).

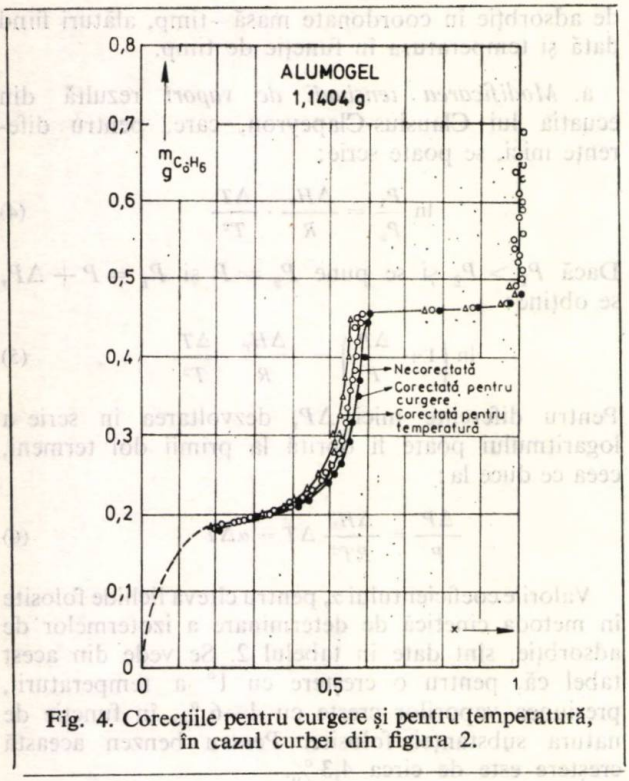


Fig. 4. Corecţiile pentru curgere şi pentru temperatură, în cazul curbei din figura 2.

adică eroarea relativă a coeficientului de difuziune este cu un ordin de mărime mai mică, decît cea a presiunii vaporilor. Ea nu necesită deci corecţie.

3.2. *Curgerea vaporilor*

Difuziunea vaporilor nefiind compensată de difuziunea aerului în sens opus decît parţial, procesul poate fi considerat ca fiind o suprapunere peste difuziune a curgerii. Formula corectă a fost dată în prima lucrare asupra acestei metode [1], în această lucrare efectîndu-se o evaluare a erorii care provine din neglijarea curgerii.

Presiunea relativă de vapori se calculează, dacă se ia în considerare şi curgerea, după formula:

$$x = \frac{P}{P_0} = \frac{p_B \, \Delta t_0}{p_{B,0} \, \Delta t} \tag{9}$$

unde:

$$p_B = \frac{P}{\ln \frac{p_{atm}}{p_{atm} - P}} \quad \text{şi:} \quad P_{B,0} = \frac{P_0}{\ln \frac{p_{atm}}{p_{atm} - P_0}} \tag{10}$$

p_{atm} este presiunea totală (atmosferică);
P — presiunea de echilibru a vaporilor; indicele zero — evaporarea propriu-zisă.

Dacă se dezvoltă logaritmul în serie şi se reţin primii *doi* termeni (reţinerea unui singur termen echivalează cu neglijarea completă a influenţei curgerii, iar reţinerea termenului cubic nu este justificată, deoarece reprezintă doar circa 0,3% din tensiunea de vapori), se obţine:

$$x = \frac{P}{P_0} = \frac{2p_{atm} + P_0}{2P_{atm} + P} \cdot \frac{\Delta t_0}{\Delta t} \tag{11}$$

iar presiunea de vapori se poate scrie:

$$P = \text{ct} \, \frac{2p^2_{atm}}{2p_{atm} + P} \cdot \frac{1}{\Delta t} = A \cdot \frac{1}{\Delta t} \tag{12}$$

Astfel, factorul A variază cu presiunea de echilibru P. Abaterea relativă a lui A depinde de abaterea absolută a lui P, conform relaţiei:

$$\frac{\Delta A}{A} = -\frac{\Delta P}{2p_{atm} + P} \leqslant -\frac{\Delta P}{2p_{atm}} \approx -6\% \tag{13}$$

Pentru lichidele folosite uzual, $P < 200$ mm Hg, deci se face o mică eroare, în plus, în evaluarea erorii, dacă se neglijează P din numitor. Lichidele din tabelul 1 au la temperatura de 20°C tensiunea de vapori sub 100 mm Hg. Pentru primele, eroarea introdusă prin neglijarea curgerii variază, în cursul determinării, de la 0 la circa 6%, la acetonă putînd atinge dublul acestei valori.

De aceea, se recomandă calculul lui x cu formula (11). Trebuie subliniat, însă, că această corecţie merită să fie făcută numai dacă se corectează şi efectul temperaturii, deoarece aceste erori se compensează parţial. Dacă creşterea temperaturii a dus la creşterea lui x în cursul determinării, curgerea aduce după sine o eroare în minus a lui x. Figura 4 ilustrează acest lucru. S-au trasat trei curbe: în stînga, este curba corectată numai pentru temperatură, în dreapta, cea corectată numai pentru curgere, la mijloc, curba necorectată.

3.3. *Greutatea vaporilor din cutie*

Dacă vaporii din cutie au o densitate diferită de a aerului, atunci trebuie avut în vedere faptul că substanţa cîntărită din cutie nu se află toată adsorbită, ci o parte — m_g — se află în fază gazoasă. Această cantitate trebuie scăzută din cantitatea totală cîntărită, m_t, pentru a afla masa adsorbită m_a:

$$m_a = m_t - m_g \tag{14}$$

Considerînd vaporii uniform distribuiţi într-o cutie de volum V cm³, pentru vaporii saturanţi se calculează masa din faza gazoasă:

$$m_{g,0} = \frac{v\,(M - 28{,}9)}{V} \cdot \frac{P_0}{p_{atm}} \tag{15}$$

iar pentru masa vaporilor la o presiune parţială P:

$$m_g = m_{g,0} \, \frac{P}{P_0} = \frac{v\,(M - 28{,}9)}{V} \cdot \frac{P}{p_{atm}} \tag{16}$$

Luînd $V = 24$ l şi $p_{atm} = 760$ mm Hg, se obţine:

$$m_g = \frac{v(M - 28{,}9)}{1{,}824} \, P \cdot 10^{-7} \text{ g} \tag{17}$$

presiunea vaporilor fiind dată în mm Hg, iar volumul, în cm³.

Se observă că pentru metanol, a cărui masă molară nu diferă simţitor de cea a aerului, vaporii din cutie nu contribuie practic de loc la greutatea cutiei: la saturaţie, excesul de masă, într-o cutie de $v = 25$ cm³, este de circa 0,4 mg. Pentru benzen, tot la saturaţie, se găseşte un exces de 6 mg, iar în domeniul folosit pentru calculul suprafeţei specifice, un exces de 2 mg. În cazul tetraclorurii de carbon, eroarea este cea mai mare, 17 mg, iar în cazul acetonei, de asemenea la saturaţie, se comite o eroare în plus, de 8 mg. În cazul unor adsorbenţi cu putere mare de adsorbţie, într-o cutie de 20—25 cm³ se pot lua în studiu canti-

tăți de ordinul unui gram, ceea ce corespunde la cantități adsorbite de 200—600 mg. Se observă că eroarea relativă maximă (la saturație) nu depășește, în cazul benzenului, 1—3%. Pentru determinările de rutină nu este necesară efectuarea corecției, în cazul coeficientului de adsorbție *a*. Corecția devine însă necesară, dacă se lucrează cu adsorbenți cu suprafețe specifice mici, cînd trebuie folosite cutii mai mari.

Corecția se face, de preferință, cu ajutorul presiunii relative x, rezultată din însăși determinarea izotermei, sub forma:

$$m_a = m_t - \beta \cdot v \cdot x \cdot g \qquad (18)$$

unde:

v este volumul cutiei, cm³;

β — factorul de corecție, care depinde numai de natura lichidului și de temperatură:

$$\beta = \frac{(M - 28{,}9)\,P_0}{1{,}824} \cdot 10^7 \text{ g/cm}^3 \qquad (19)$$

P_0 fiind tensiunea de vapori din tabele, mm Hg.

În tabelul 2, s-au trecut și tensiunile de vapori la 20° și factorul de corecție β, pentru lichidele utilizate ca substanțe adsorbite mai frecvent, în această metodă.

4. Concluzii

Evaluarea principalelor erori întîmplătoare și sistematice, care pot surveni în metoda cinetică de determinare a izotermelor de adsorbție, arată că se pot aduce corecții, care să mențină eroarea de determinare a presiunii relative sub 5%, iar a coeficientului de adsorbție sub 1%. În mod curent, aceste corecții nu sînt necesare, deoarece erorile se compensează, în mare măsură. Datorită factorilor aleatori, necontrolabili, trebuie să se conteze pe erori de circa 4%.

Determinarea coeficientului de adsorbție este mai precisă, corecții fiind necesare numai în cazul folosirii unor cutii mai mari.

Tabelul 2

COEFICIENTUL α DE TRANSFORMARE A ERORII ABSOLUTE A TEMPERATURII ÎN EROARE RELATIVĂ A TENSIUNII DE VAPORI ȘI FACTORUL β DIN TERMENUL DE CORECȚIE A MASEI VAPORILOR DIN CUTIE, LA 20°C.

Nr. crt.	Lichidul	ΔH_v, kJ/mol	$\alpha = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$,	M	P_{Hg} mm	$\beta \cdot 10^4$, g/cm³
1	Benzen	30,75	0,0432	78	77,38	2,083
2	Metanol	35,27	0,0495	32	94,27	0,160
3	Etanol	40,00	0,0561	46	45,19	0,424
4	Acetonă	29,53	0,0414	58	179,05	2,857
5	Tetraclorură de carbon	33,33	0,0468	154	87,06	5,971

Bibliografie

1. NIAC, G., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, 1958, p. 77.
2. NIAC, G., International Chem. Engng., 7, 1967, p. 666.
3. NIAC, G., GUNESCH, H. și WEISS, GH., LITERAT, Rev. Chim. 15, 1964, p. 198.

Intrat în redacție: 8.VI.1983

recenzie

K. RAUSCHER, J. VOIGT, I. WILKE și K.-Th. WILKE: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 7, überarbeitete Auflage. **Tabele chimice și tabele sinoptice de calcul pentru chimia analitică aplicată.** Ediția a 7-a, **revăzută.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, 320 p.

Capitolele ediției anterioare, a șasea, a cărții au fost revăzute și puse de acord cu cele mai recente cunoștințe de specialitate. Astfel, toate valorile care sînt raportate la elementele chimice se bazează pe tabelul maselor atomice relative, stabilite în anul 1979, de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată. Au fost respectate recomandările UICPA publicate de „Chemische Gesellschaft der D.D.R." cu privire la nomenclatura și denumirea substanțelor chimice (de exemplu, Benzol → Benzen; Äthyl → Ethyl). Pentru mărimi și unități de măsură, a fost respectat standardul Republicii Democrate Germane TGL 31548, din martie 1979, care prevede continuarea introducerii Sistemului Internațional de Unități (SI) și, în consecință; unele capitole ale cărții au fost scrise din nou, altele au fost prelucrate substanțial, iar tabelele bazate pe unitățile atom-gram, moleculă-gram și echivalent-gram au fost eliminate din carte. Cartea poate fi folosită de către specialiștii din țara noastră, în care SI este singurul sistem de unități de măsură legal și obligatoriu, adoptat prin legea metrologiei din 1978 și prin standardul STAS 737 cu 15 părți, sistem expus, cu recentele lui completări și modificări, și în ediția a doua, din 1982, a lucrării românești „Sistemul Internațional de Unități (SI)", care cuprinde și noua definiție, din 1979, a unității de intensitate luminoasă, candela. Colectivul de autori a elaborat cartea pentru uzul curent al chimiștilor din laboratoarele de analiză chimică din cele mai diferite sectoare ale economiei naționale, din învățămînt și din cercetarea științifică și proiectarea tehnologică, ținînd seama și de sugestiile, propunerile și observațiile făcute de specialiști, între anii 1961—1981, de la prima pînă la actuala ediție. Cartea cuprinde 34 de capitole: numele, simbolurile și masele atomice relative ale elementelor chimice (cu denumirile lor în limbile germană, engleză, franceză și rusă), sistemul periodic al elementelor, nomenclatura combinațiilor chimice, masele molare ale atomilor, moleculelor, echivalenților, grupelor uzuale de atomi și combinațiilor, precum și logaritmii lor, factori pentru calculul combinațiilor chimice, echivalenți volumetrici (pentru 14 metode de analiză volumetrică), echivalenți electrochimici, indicatori, echilibre electrolitice, potențialele electrozilor, densitățile și conținutul unor soluții, determinări ale maselor molare, reducerea volumelor gazelor la condițiile normale, corectura barometrică, corectura coloanei termometrelor cu mercur, combinații organice, lungimi de undă (ale liniilor spectrale) cotarea și controlul volumului mijloacelor de măsurare a volumelor, confecționate din sticlă, agenți de uscare, reglarea umidității aerului la nivelul prescris, amestecuri răcitoare, măsurarea temperaturilor, materiale filtrante, rășini schimbătoare de ioni, site moleculare, unități ale mărimilor fizice, conversiunea diferitelor unități de măsură, unități de măsură pentru concentrații, unități de duritate a apei, constante fundamentale și matematice, evaluarea Roentgenogramelor pulberilor cristaline, calculul analizelor și mijloace ajutătoare de calcul, numere grecești utilizate în nomenclatura chimică (scrierea după UICPA) și alfabetul grecesc, calcule cu logaritmi (cu mantise cu 4 și cu 5 cifre, tabel de antilogaritmi). Textele explicative și rememorative sînt extrem de concise și clare. Utilizarea tabelelor pentru calculele analitice curente este înlesnită de tipărirea în culori diferite a marginilor lor. Cartea cuprinde o bibliografie generală și numeroase bibliografii pe capitole și se încheie cu un index alfabetic de subiecte pe 4 pagini pe cîte două coloane. Sînt anexate două planșe: sistemul periodic al elementelor (tipărit în culori) și variația punctului de fierbere în funcție de presiune. Prezentarea și execuția grafică a cărții sînt deosebit de îngrijite. Cartea este necesară și utilă, ca instrument curent de lucru, fiecărui chimist.

M. GHERMAN

DUMITRU CIOBANU
ALEXANDRU CECAL

Cinetica extracției unor elemente cu ulei de tall

C.Z.: 546.56: 654: 66.061.3

S-a arătat că uleiul de tall are proprietăți de agent de extracție pentru diferite metale, în diferite condiții experimentale. S-a utilizat uleiul de tall solvit în petrol lampant, cu care s-a realizat extracția Cu(II), La(III), Th(IV) și U(VI) din fază apoasă. Cinetica extracției a fost studiată în funcție de concentrația agentului extractant, a metalului, pH-ul fazei apoase și temperatură. Din datele experimentale, rezultă că, cu cît temperatura sistemului este mai mare și pH-ul fazei apoase are o valoare mai ridicată, pentru o concentrație oarecare a agentului de extracție și a metalului, timpul pentru atingerea echilibrului este mai mic.

The tall oil proved to have properties of extraction agent for different metals under different experimental conditions. Tall oil dissolved in kerosene was used in the extraction of Cu(II), La(III), Th(IV) and U(VI) in aqueous phase. The reaction kinetics was investigated function of the concentration of the extraction agent and of the metal concentrations, of the aqueous phase pH and of temperature. The experimental data show that the higher the temperature of the system and the pH of the aqueous solution are, the smaller the time to reach the equilibrium is, for a certain concentration of the extraction agent and of the metal.

Было показано, что талловое масло обладает свойствами агента экстракции для различных металлов, в разных экспериментальных условиях. Было использовано растворенное в керосине талловое масло с помощью которого осуществлялась экстракция Cu(II), La(III) Th(IV) и U(VI) из водной фазы. Была изучена кинетика экстракции в зависимости от концентрации экстрагирующего агента и металла, от pH водной фазы и от температуры. Из экспериментальных данных следует, что чем выше температура системы и величина pH водной фазы, при заданной концентрации экстрагирующего агента и металла, тем меньше время, необходимое для достижения равновесия.

În studiile de extracție a metalelor (sub formă de cationi, în soluție apoasă) cu diferiți reactivi organici (solvenți nemiscibili cu apa), se caută să se stabilească condițiile optime, în care randamentul procesului dat este maxim. De regulă, extracția este influențată de concentrația agentului extractant și a cationului metalic, de *p*H-ul soluției, temperatură, tărie ionică, timp de contact etc., precum și de posibilitatea apariției unor combinații complexe, între ionul metalic și substanța organică [1]. Între viteza de formare a complexului și timpul de stabilire a echilibrului de extracție există un raport invers proporțional.

Partea experimentală

S-au preparat soluții apoase de azotați ai metalelor Cu(II), La(III), Th(IV) și U(VI), avînd concentrațiile: 10^{-3}; $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ și $2 \cdot 10^{-3}$M, în timp ce uleiul de tall purificat în eter de petrol, a fost solvit în petrol lampan (fracția cuprinsă între 175 și 210°C). Pentru uleiu de tall, s-au pregătit soluții, ale căror concentrații au fost: 1; 2 și 3%.

Sistemele de extracție au conținut, de fiecare dată, cîte 40 ml soluție — fază apoasă și 40 ml soluție cu ulei de tall, iar experiențele au fost conduse la trei temperaturi diferite: 288; 298 și 308 K.

Studiile experimentale au fost realizate (pentru o temperatură dată) la diferite *p*H-uri ale fazei apoase, care au fost corectate, fie cu o soluție de NaOH (10^{-1}M), fie cu o soluție de HNO_3 (10^{-1}M). În acest fel, s-a stabilit, pentru fiecare ion metalic, *p*H-ul optim de extracție. Se menționează că *p*H-ul fazei apoase a fost determinat înainte și după extracție.

Valorile *p*H-ului fazei apoase, la echilibru, au fost trecute în tabelele 1 — 4.

Extracția s-a realizat în cilindri gradați, cu dop rodat. Agitarea fazelor s-a făcut cu un dispozitiv,

Dr. chim. DUMITRU CIOBANU, Universitatea „Al. I. Cuza" — Iași. Facultatea de Fizică.
Dr. chim. ALEXANDRU CECAL, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

EXTRACȚIA Cu(II) CU ULEI DE TALL

pH final	Concentrație cation, M	Concentrație ulei, %	Raportul de distribuție (*D*)			Extracție (*E*), %		
			288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K
3,9	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,10	0,11	0,14	9,99	9,99	12,28
3,7	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,12	0,13	0,15	11,00	11,00	13,27
3,8	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,10	0,11	0,14	9,99	9,99	12,28
4,0	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,13	0,15	0,15	12,10	12,90	13,09
4,2	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,14	0,76	0,80	12,90	14,96	44,44
4,1	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,13	0,22	0,23	12,10	17,99	18,69
4,0	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,20	0,20	0,21	16,90	16,94	17,25
3,9	$1+10^{-3}$	1	0,14	0,15	0,16	13,90	13,90	13,71
4,2	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,20	0,20	0,24	16,90	16,94	19,38
4,4	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	3	0,13	0,14	0,15	12,10	12,13	44,45
4,7	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	3	0,16	0,17	0,13	14,10	14,15	12,39
4,8	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	3	0,14	0,21	0,23	13,90	17,15	18,69
4,7	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,13	0,15	0,16	12,10	12,96	13,79
4,5	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,14	0,18	0,19	12,90	15,11	15,96
4,6	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,13	0,18	0,19	12,10	15,11	15,96

Tabelul 2

EXTRACȚIA La(III) CU ULEI DE TALL

pH final	Concentrație cation, M	Concentrație ulei, %	Raportul de distribuție (*D*)			Extracție (E), %		
			288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K
5,1	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,18	0,22	0,24	15,30	18,20	19,38
4,1	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,20	0,23	0,24	16,90	19,69	19,38
5,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,23	0,18	0,25	18,60	15,32	20,00
4,9	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,18	0,42	0,20	15,30	29,80	16,60
5,0	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,18	0,18	0,52	15,30	15,32	34,20
5,2	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,19	0,19	0,90	16,30	16,30	42,10
5,2	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,22	0,23	0,90	18,20	18,20	42,10
5,3	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,22	0,23	0,40	18,20	18,60	28,50
5,25	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,23	0,38	0,40	18,60	27,80	28,50
5,25	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$	3	0,07	0,07	0,05	6,50	7,30	4,16
3,9	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$	3	0,12	0,12	0,09	14,30	11,40	8,25
5,1	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$	3	0,01	0,01	0,14	1,60	1,60	12,28
5,55	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,01	0,02	0,50	1,60	1,90	33,30
3,7	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,07	0,07	0,05	5,50	6,50	4,76
5,45	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,38	0,62	0,09	27,80	1,90	8,25

prin rotirea cilindrilor în jurul axei orizontale. Numărul de rotiri necesare pînă la atingerea echilibrului, precum și viteza de agitare a fazelor s-au determinat experimental.

Fazele apoase au fost separate prin decantare sau centrifugare, în cazul în care erau emulsionate. Probele pentru analiză au fost scoase din faza apoasă, iar determinările concentrațiilor ionilor metalici (rămași în acea fază, după extracție) au fost efectuate prin titrare, cu complexon III.

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii mecanismului de extracție a speciilor posibile ce se formează în sistemul reactant dat, s-a folosit un model de calcul sugerat de Cox și Flett [1].

Echilibrul de extracție este descris de ecuația:

$$M^{n+} + \frac{m}{2}[H_2A_2]_0 \rightleftarrows [MA_n(m-n)HA]_0 + nH^+. \quad (1)$$

Simbolurile utilizate se referă la: un acid simplu (HA) sau dimerizat (H_2A_2), conținut în uleiul de tall (în compoziția căruia intră acizi grași superiori și acizi rezinici), precum și cationul metalic M^{n+}, ionul de hidrogen H^+ și complexul format în faza organică $[MA_n(m-n)HA]_0$. Prin „0", s-a notat faza organică, iar componenții aflați în faza apoasă nu posedă nici un fel de indice.

Tabelul 3

EXTRACȚIA Th(IV) CU ULEI DE TALL

pH final	Concentrație cation, M	Concentrație ulei, %	Raportul de distribuție (*D*)			Extracție (*E*), %		
			288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K
3,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,40	0,40	0,60	28,50	28,57	37,50
3,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,33	0,63	0,83	25,00	38,65	45,35
3,3	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,40	1,00	1,40	28,50	50,00	58,33
3,15	$1 \cdot 10^{-3}$	2	1,00	1,00	1,40	50,00	50,00	58,33
3,4	$1 \cdot 10^{-3}$	2	1,06	2,38	2,40	51,50	70,40	70,52
3,3	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,91	0,96	1,10	60,10	49,00	52,32
3,5	$1 \cdot 10^{-3}$	1	1,00	1,00	1,20	50,00	50,00	54,45
3,45	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,76	0,81	1,10	14,90	44,99	52,38
3,6	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,76	0,81	1,10	14,90	44,99	52,38
3,6	$1,33 \cdot 10^{-3}$	3	1,06	1,06	1,40	51,50	51,50	58,33
3,3	$1,33 \cdot 10^{-3}$	3	0,81	1,89	2,10	44,90	65,39	67,74
3,7	$1,33 \cdot 10^{-3}$	3	0,81	1,89	2,10	44,90	65,39	67,74
3,6	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,63	0,67	0,82	38,65	40,20	45,06
2,3	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,67	0,91	1,70	40,20	60,10	62,90
3,4	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,88	0,88	1,00	46,90	46,90	50,00

Tabelul 4

EXTRACȚIA U(VI) CU ULEI DE TALL

pH final	Concentrație cation, M	Concentrație ulei, %	Raportul de distribuție (*D*)			Extracție (*E*), %		
			288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K
3,7	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,20	0,42	0,62	16,90	30,01	38,27
3,8	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,42	0,34	0,51	30,00	25,00	33,70
3,9	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,33	0,34	0,51	25,00	25,00	33,70
3,65	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,42	0,43	0,63	30,00	30,00	38,60
3,95	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,40	0,53	0,63	28,60	34,10	38,60
4	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,42	0,43	0,75	30,00	30,00	42,20
3,9	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,42	0,43	0,61	30,00	30,00	37,80
4,1	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,62	0,66	0,82	38,20	39,70	45,00
4	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,40	0,43	0,62	28,00	30,00	38,20
3,9	$1,33 \cdot 10^{-3}$	3	1,00	1,15	1,41	50,00	53,10	58,50
4	$1,33 \cdot 10^{-3}$	3	0,66	0,75	1,21	39,70	42,80	58,50
4,3	$1,33 \cdot 10^{-3}$	3	0,33	0,40	0,80	25,00	28,60	44,40
3,3	$2 \cdot 10^{-3}$	3	1,00	1,00	1,40	50,00	50,00	58,30
4	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,66	0,78	1,20	39,70	43,80	54,50
3,8	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,53	0,93	1,50	34,90	48,10	60,00

În procesul complex al extracției, este posibilă și stabilirea echilibrelor:

a) disocierea reactivului:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \quad (2)$$

cu constanta de echilibru:

$$K' = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

b) repartiția reactivului:

$$HA \rightleftarrows [HA]_0 \quad (4)$$

cu constanta de repartiție:

$$K = \frac{[HA]_0}{[HA]} \quad (5)$$

Ținînd seama de aceste relații, după unele transformări [3], se ajunge la:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{K_{HA}} + \frac{K'}{K_{HA\,[H+]}}, \quad (6)$$

unde D este raportul de distribuție a reactivului organic.

Pe de altă parte, constanta de echilibru, conform reacției (1), este:

$$K = \frac{[HA_n(m-n)HA]_0\ [H^+]^n}{[M^{n+}]\ [H_2A_2]^{m/2}} \quad (7)$$

iar relația (1), pentru distribuția speciilor în faza organică, devine:

$$D = \frac{[MA_n(m-n)\,HA]_0}{[M^{n+}]_0} \quad (8)$$

Prin combinarea relațiilor (7) și (8), rezultă următoarea expresie, scrisă în formă logaritmică:

$$\log D = \log K + \frac{m}{2}\log [H_2A_2]_0 + n\ pH. \quad (9)$$

Prin diferențierea acestei relații, se ajunge la:

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial\ pH}\right)_{[H_2A_2]_0} = n \quad (10)$$

Din reprezentarea grafică $\log D = f(pH)$, se obține o dreaptă, conform relației (10), din panta căreia se poate calcula valoarea sarcinii cationului și, prin urmare, forma speciei sub care se găsește metalul în faza apoasă (cation hidrolizat sau simplu).

Dacă în relația (9) se ia $\log D = 0$ (pentru $D = 1$), rezultă o extracție de 50%, iar pH-ul corespunzător va fi:

$$pH_{50\%} = \frac{1}{n}\log K - \frac{m}{2\,n}\log [H_2A_2]_0 \quad (11)$$

Graficul, în coordonatele: $pH_{50\%} = f(\log [H_2A_2]_0)$ este o dreaptă, cu panta $m/2n$. De aici, se obține, cu o bună aproximație, valoarea lui m.

Dacă se ia în considerare variația concentrației cationului din faza apoasă, echilibrul poate fi redat astfel:

$$M^{n+} + \frac{2}{m}[H_2A_2]_0 \rightleftarrows \frac{1}{y}[MA_2(m-n)HA]_y + nH^+ \quad (12)$$

unde y redă numărul de unități monomere ce corespund grupărilor carboxil ale acizilor, dintr-un mol de ulei de tall.

La fel ca în cazul precedent (relațiile 7—9), se ajunge, și în acest caz, la relația raportului de distribuție, în formă logaritmică:

$$\log D = \log K + n\ pH + \frac{m}{2}\log [H_2A_2]_0 + \frac{1}{y}\log y + \frac{y-1}{y}\log [M]_0 \quad (13)$$

Dacă $\log D = 0$, pentru $D = 1$, corespunzător unei extracții de 50%, și luînd în considerare că $[M]_0 = [M]/2$, atunci relația (13), prin derivare, devine:

$$\left(\frac{\partial pH\ 50\%}{\partial \log [M])}\right)_{[H_2A_2]_0} = -\frac{y-1}{ny} \quad (14)$$

Prin reprezentarea grafică: $pH_{50\%} = f(\log [M])$, se obține o dreaptă (pentru o concentrație constantă a agentului de extracție), care are panta: $(y-1)/ny$, de unde se calculează valoarea lui y.

Rezultatele experimentale, redat în tabelele 1 — 4, arată că extracția (%) depinde de pH-ul fazei apoase, de concentrația uleiului de tall și a cationului metalic, precum și de temperatură. La o concentrație constantă a agentului extractant și a metalului, timpul pentru atingerea echilibrului este cu atît mai mic cu cît temperatura este mai ridicată, iar pH-ul fazei apoase este mai mare. O viteză relativ redusă de formare a tallaților complecși în faza organică atrage după sine și o încetinire în ceea ce privește stabilirea echilibrului de extracție [3—5], în sistemul dat.

Concluzii

Din datele prezentate, rezultă că extracția este influențată atît de pH-ul soluției și de temperatură, cît și de concentrațiile uleiului de tall și ale cationului metalic. Extracția cu un randament mai mare se realizează la temperatură mai ridicată, la concentrații ale ionilor metalici de 10^{-3}M și la o concentrație de 2% a fazei organice. Excepție face U(VI), ca uranil UO_2^{2+}, care se extrage mai bine la o concentrație a fazei organice de 3%. Valorile pH-ului de extracție, la echilibru, sînt cuprinse între 3,9 și 4,8 pentru cupru, 3,3 și 3,7 pentru toriu, 3,5 și 4,0 pentru uraniu și 4,9—5,2 pentru lantan.

Bibliografie

1. COX, M. și FLETT, D. S., Solvent Extraction, Proc. Int. Solvent Extr. Conf., 1, 1971, p. 204.
2. MARCUS, Y., Acta Chem. Scand., 11, 1957, p. 610.
3. MARCUS, Y., Acta Chem. Scand., 11, 1957, p. 811.
4. JEHLICKOVA, A. și VACIL, F., Chem. Listy, 66, 1972, p. 372.

Intrat în redacție: 28. I. 1983

R. S. SAXENA
A. GUPTA
K. C. GUPTA

Termodinamica și stabilitatea complecșilor de Zn(II), Cd(II) și Pb(II) cu acid ditiodipropionic

C.Z.: 546.817–386: 546.47–386: 546.48–386

S-a studiat potențiometric și conductometric interacțiunea acidului ditiodipropionic cu ionii Zn^{+2}, Cd^{+2} și Pb^{+2}. La pH=3,5—5,1 se formează, simultan, chelații cu raport metal:ligand de 1:1 și 1:2, ale căror constante de stabilitate s-au determinat prin extinderea Calvin și Melchior a teoriei lui Bjerrum și s-au precizat prin alte metode — a celor mai mici pătrate, a termenului de corecție și a formulelor de convergență. S-au calculat valorile funcțiilor termodinamice standard $\Delta G°$, $\Delta H°$ și $\Delta S°$ la 30°C, pentru reacția globală de complexare.

The interaction of the metal ion (Zn^{+2}, Cd^{+2} and Pb^{+2}) with dithiodipropionic acid has been investigated by potentiometric and conductometric titration technique. Two chelates having 1:1 and 1:2 mono ratios of metal to ligand are formed simultaneously over the pH range 3.5—5.1 and their stability constants have been determined by applying Calvin and Melchior's extension of Bjerrum's method and refined by alternative methods viz. least square treatment, correction term and convergence formulas. The values of the overall changes in $\Delta G°$, $\Delta H°$ and $\Delta S°$ accompanying reactions are also evaluated at 30°C.

Потенциометрическим и конгуктометрическим путем было изучено взаимодействие дитиодипропионовой кислоты с ионами Zn^{+2}, Cd^{+2} и Pb^{+2}. При pH 3,5 = 5,1 образуются одновременно хелаты с соотношением металл : лиганд, равным 1:1 и 1:2. Их константы устойчивости определялись расширением Кэльвин-Мельхиор теории Бьеррума и уточнялись другими методами — наименьших квадратов, коэффициента коррекции и формул приближения. Были расчитаны значения стандартных термодинамических функций $\Delta G°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ при 30° для общей реакции комплексообразования.

Saxena și colaboratorii [1—4] au studiat în detaliu formarea complecșilor diferitelor metale cu tioli. În această lucrare se prezintă formarea și compoziția complecșilor de Pb, Zn și Cd bivalente cu acid ditiodipropionic DTDPA, datele obținute prin măsurarea *p*H-lui și titrare conductometrică fiind utilizate la determinarea constantelor de stabilitate la 20, 30 și 40°C prin metoda lui Bjerrum, în versiunea lui Calvin și Melchior, cu tratare prin metoda celor mai mici pătrate, folosind de asemenea un termen de corecție și formule de convergență. Au mai fost calculate mărimile termodinamice ale complexării la 30°C. Nu există mențiuni în literatură referitoare la acest subiect.

Partea experimentală

S-au utilizat acid ditiodipropionic $S_2(CH_2CH_2 \cdot COOH)_2$ cu puritatea 99% de la Evan's Chemetics Inc. New York și săruri ($CdSO_4$, $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$) cu o puritate conformă cu AnalaR; conținutul de metal s-a determinat prin metode-standard, în soluțiile obținute prin dizolvarea sărurilor în apă de conductivitate dublu distilată. Măsurarea *p*H s-a efectuat pe un *p*H-metru digital Toshniwal, cu o sensibilitate de 0,01 unități *p*H, în atmosferă de azot, cu electrod de calomel. Temperatura s-a menținut constantă cu un termostat universal tip U_3(R.F.G.), iar conductivitatea s-a determinat cu un conductometru cu ochi electronic. După cum s-a menționat anterior [3, 4], experimentele constau în determinarea *p*H și titrări conductometrice ale DTDPA cu NaOH 0,1M, în prezența și în absența ionilor metalici, variind raportul ligand : metal.

Rezultate și discuții

Stoichiometrie

Stoichiometria reacției dintre M^{2+}(Zn^{2+}, Cd^{2+} și Pb^{2+}) și DTDPA s-a determinat prin titrarea potențiometrică și conductometrică, cu soluții titrate de NaOH (fig. 1), a amestecurilor de reactanți în proporție variabilă. Fie *m* raportul dintre cantitatea de NaOH adăugată și cantitatea de ligand (DTDPA) existentă în soluție. La titrarea acidului singur (curba 1)

Prof. dr. chim. R. S. SAXENA, A. GUPTA și K. C. GUPTA, Department of Chemistry, Malaviya Regn. Engineering College, Jaipur—India.

Tabelul 1

CONSTANTE DE STABILITATE

$K_1 : M^{+2} + A^{-2} = [MA]$

$K_2 : [MA] + A^{-2} = [MA_2]^{-2}$

$\beta : M^{+2} + 2A^{-2} = [MA_2]^{-2}$

Metode	Constante	20°C			30°C			40°C		
		Pb^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}
A	lg K_1	3,46	3,23	3,13	3,71	3,46	3,34	4,02	3,74	3,61
	lg K_2	3,15	2,99	2,92	3,35	3,16	3,07	3,60	3,38	3,28
	lg β	6,61	6,22	6,05	7,06	6,62	6,41	7,62	7,12	6,89
B	lg K_1	3,40	3,17	3,15	3,66	3,40	3,36	3,95	3,68	3,63
	lg K_2	3,08	2,94	2,92	2,26	3,09	3,07	3,52	3,31	3,28
	lg β	6,48	6,11	6,07	6,92	6,49	6,43	7,47	6,99	6,91

apare o singură inflexiune, şi anume la $m = 2$, ceea ce corespunde neutralizării concomitente a doi hidrogeni carboxilici. De aceea, dacă DTDPA liber are doi ioni de hidrogen substituibili, fiind notat H_2A (unde A este $^-OOCCH_2CH_2SSCH_2CH_2COO^-$), reacţia în intervalul $m = 0 \ldots 2$ se poate reprezenta într-o singură treaptă prin ecuaţia:

$$H_2A + 2\,OH^- \longrightarrow A^{-2} + 2H_2O \qquad (1)$$

Absenţa inflexiunii la $m = 1$ arată că cei doi hidrogeni au aciditäţi de mărime apropiată şi că în domeniul de *p*H corespunzînd intervalului m de la 0 la 2 coexistă în echilibru liganzii H_2A şi HA^-.

La adăugarea unei proporţii de Zn^{2+}, Cd^{2+} sau Pb^{2+} echimolare cu acidul (curba *4*), se modifică alura curbei de titrare, datorită formării chelaţilor. Reacţia ionului metalic cu ligandul duce, pentru valori m mici, la deplasarea zonei de tamponare către *p*H-uri joase şi la înlocuirea ionilor H^+ din acid (la valori ale *p*H diferind cu natura metalului), cu formarea chelatului 1:1 conform ecuaţiei:

$$M^{+2} + H_2A + 2OH^- \rightleftarrows [MA] + 2H_2O \qquad (2)$$

Continuînd adăugarea de NaOH, apare o inflexiune la $m = 3$, ceea ce se poate atribui disproporţionării chelatului 1:1 cu formare de chelat 1:2, mai stabil, şi de hidroxid:

$$[MA] + OH^- \rightleftarrows 1/2[MA_2]^{-2} + 1/2M(OH)_2 \qquad (3)$$

Adăugarea mai departe a NaOH duce la o nouă inflexiune la $m = 4$, datorită descompunerii chelatului 1:2, cu formare de hidroxid şi de sare disodică a acidului, şi anume:

$$1/2[MA_2]^{-2} + OH^- \rightleftarrows A^{-2} + 1/2M(OH)_2 \qquad (4)$$

Dacă raportul molar metal : ligand este de 1 la 2 (curba *3*), inflexiunile curbei de titrare apar la $m = 2$ şi $m = 3$, ceea ce corespunde formării chelatului 1:2 şi, respectiv, descompunerii sale la hidroxid şi la sare disodică a acidului, după ecuaţiile:

$$1/2M^{+2} + H_2A + 2OH^- \rightleftarrows 1/2[MA_2]^{-2} + 2H_2O \qquad (5)$$

$$1/2[MA]^{-2} + OH^- \rightleftarrows A^{-2} + 1/2M(OH)_2 \qquad (6)$$

o confirmare suplimentară conferind-o inflexiunile la $m = 2$ şi $m = 8/3$ care apar pe curba de titrare (curba *2*) a amestecului în care raportul metal : ligand este 1:3.

Titrări conductometrice

Soluţiile conţinînd ioni metalici şi ligand, amestecaţi în diferite proporţii, au fost de asemenea titrate conductometric cu NaOH 0,1M, apariţiile unor ruperi de pantă în curbele de titrare punînd în evidenţă în toate cazurile aceiaşi complecşi 1:1 şi 1:2, ca şi curbele de titrare după *p*H.

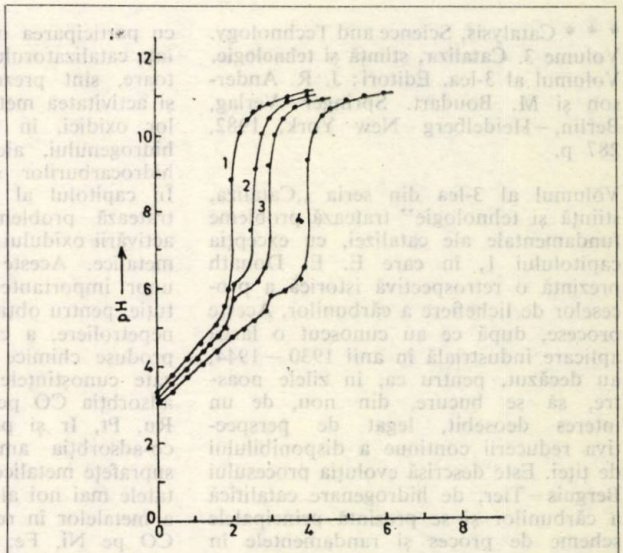


Fig. 1. Titrarea potenţiometrică a soluţiilor:
1 — DTDPA $4 \cdot 10^{-3}$M; *2* — DTDPA $4 \cdot 10^{-3}$M + Zn^{+2} $1{,}33 \cdot 10^{-3}$M; *3* — DTDPA $4 \cdot 10^{-3}$ + Zn^{+2} $2 \cdot 10^{-3}$M; *4* — DTDPA $4 \cdot 10^{-3}$ + Zn^{+2} $4 \cdot 10^{-3}$M.
m(moli NaOH : moli ligand)

Constante de stabilitate

Constantele de stabilitate ale complecşilor s-au obţinut prin extinderea Calvin şi Melchior [5] a metodei lui Bjerrum [6], din datele titrării potenţiometrice (ameliorate prin: $a°$ — metoda celor mai mici pătrate, $b°$ — termenul de corecţie [7] şi $c°$ — formula de convergenţă [8]) şi sînt prezentate în tabelul 1. De remarcat că valorile K cresc odată cu temperatura,

deci complecşii devin mai stabili cînd temperatura creşte. Ordinea găsită pentru stabilităţi, $Pb^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$, concordă cu şirul lui Irving Williams. În tabel s-au notat cu A şi B valorile Bjerrum şi cele din metoda celor mai mici pătrate. Valorile K obţinute prin metodele termenului de corecţie şi prin formula de convergenţă sînt foarte apropiate de A şi B.

Mărimile termodinamice

S-au calculat la 30°C cu metode uzuale [9] valorile-standard ale entalpiei libere $\Delta^r G°$, entalpiei $\Delta^r H°$ şi entropiei $\Delta^r S°$ pentru reacţia globală de complexare (1:2):

$$M^{+2} + 2A^{-2} \rightleftarrows [MA_2]^{-2} \qquad (7)$$

folosind media constantelor de echilibru β obţinute prin diferite metode (tabelul 2). Se conchide că reacţiile de complexare decurg spontan ($\Delta^r G° < 0$) şi exoterm ($\Delta^r H° < 0$), semnul negativ al entropiei-standard de reacţie denotînd o scădere a numărului de particule la formarea complecşilor.

Tabelul 2

FUNCŢII TERMODINAMICE STANDARD

Complex al metalului	$\Delta^r G°$, kcal. mol^{-1}	$\Delta^r H°$, kcal. mol^{-1}	$\Delta^r S°$, cal. mol^{-1}. K^{-1}
Pb	−9,67	−21,02	−37,45
Zn	−9,07	−15,99	−22,83
Cd	−8,88	−15,53	−21,94

Bibliografie

1. SAXENA, R. S., GUPTA, K. C. şi MITTAL, M. L., Austral. J. Chem. **21**, 1968, p. 641.
2. SAXENA, R. S. şi SINGH, P., Monatsh. F. Chemie, **101**, 1970, p. 512
3. SAXENA, R. S. şi GUPTA, K. C., Naturforschung, **24B**, 1969, p. 795.
4. SAXENA, R. S. şi CHATURVEDI, U. S., J. Inorg. Nuclear Chem. **33**, 1971, p. 3597.
5. CALVIN, M. şi MELCHIOR, N.C., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 3270.
6. BJERRUM, J., Metal Amine Formation in Aqueous Solutions", P. Hasse & Sons, Copenhagen, 1951.
7. IRVING, H. şi ROSSOTTI, H. S., J. Chem. Soc., 1953, p. 3397.
8. SCHRODER, K. N., Acta Chim. Scand., **20**, 1966, p. 1401.
9. YATSIMIRSKIY, K. B. şi VASILEV, V. P. „Instability constants of complex compounds", Pergamon Press, Oxford, 1960.

Intrat în redacţie: 9.V.1983

recenzii

* * * Catalysis, Science and Technology. Volume 3. **Cataliza, ştiinţă şi tehnologie.** Volumul al 3-lea. Editori: J. R. Anderson şi M. Boudart. Springer—Verlag, Berlin,—Heidelberg—New York, 1982, 287 p.

Volumul al 3-lea din seria „Cataliza, ştiinţă şi tehnologie" tratează probleme fundamentale ale catalizei, cu excepţia capitolului 1, în care E. E. Donath prezintă o retrospectivă istorică a proceselor de lichefiere a cărbunilor. Aceste procese, după ce au cunoscut o largă aplicare industrială în anii 1930 — 1944, au decăzut, pentru ca, în zilele noastre, să se bucure, din nou, de un interes deosebit, legat de perspectiva reducerii continue a disponibilului de ţiţei. Este descrisă evoluţia procesului Berguis—Tier, de hidrogenare catalitică a cărbunilor şi se prezintă principalele scheme de proces şi randamentele în produse, la lichefierea catalitică în fază lichidă a cărbunilor şi tehnologiile de rafinare a produsului lichid, în scopul transformării lui în carburanţi utilizabili, procese care, ulterior, au fost aplicate pe scară largă şi în schemele de prelucrare secundară a produselor petroliere.

În capitolul al 2-lea, G. K. Boreskov prezintă aspectele fundamentale ale activării dioxigenului, care stau la baza proceselor catalitice de oxidare. Este descrisă interacţiunea dioxigenului cu suprafeţe solide (metale şi oxizi) şi schimbul izotopic între moleculele de oxigen pe metale şi oxizi metalici, la temperaturi joase şi la temperaturi înalte cu participarea oxigenului de pe suprafaţa catalizatorului. În paragrafele următoare, sînt prezentate bazele teoretice şi activitatea metalelor şi a catalizatorilor oxidici, în reacţiile de oxidare a hidrogenului, ale oxidului de carbon, hidrocarburilor şi dioxidului de sulf. În capitolul al 3-lea, M. A. Vannice tratează problemele fundamentale ale activării oxidului de carbon pe suprafeţe metalice. Aceste reacţii stau la baza unor importante tehnologii de substituţie, pentru obţinerea din materii prime nepetroliere, a carburanţilor şi a altor produse chimice de bază. Sînt sintetizate cunoştinţele actuale referitoare la adsorbţia CO pe Ni, Fe, Co, Pd, Rh, Ru, Pt, Ir şi pe aliaje metalice şi la co-adsorbţia amestecului $CO + H_2$ pe suprafeţe metalice. Sînt prezentate rezultatele mai noi ale studiilor de activitate a metalelor în reacţia de hidrogenare a CO pe Ni, Fe, Ru, Co, Rh şi aliaje şi mecanismele de reacţie posibile. Reacţia CO cu vapori de apă este analizată, în ultimul paragraf al capitolului.

În capitolul al 4-lea, S. R. Morrison face, la început, o prezentare a aspectelor teoretice ale adsorbţiei şi desorbţiei, după care realizează o sinteză a cunoştinţelor actuale, referitoare la adsorbţia apei pe oxizi metalici, adsorbţia pe centre acide şi bazice, adsorbţia cu formare de legături localizate şi, în sfîrşit, ionosorbţia, respectiv, adsorbţia speciilor chimice cu transfer de electroni şi activitatea catalitică a speciilor ionosorbite. În ultimul paragraf, este analizat efectul adsorbţiei asupra proprietăţilor solidului, cum este conductivitatea electrică sau efectul Hall.

Din punctul de vedere al chimiei cuantice şi al teoriei electronice a legăturii chimice, chemiosorbţia H_2 pe metale oferă un model potrivit pentru studiu, aşa cum rezultă din capitolul al 5-lea al volumului, elaborat de Z. Knor. Sînt prezentate, sintetic, rezultatele teoretice obţinute prin aplicarea metodelor chimiei cuantice şi a fizicii stării solide, utilizînd, în primul caz, modelul clusterului şi, în al doilea, modelul Jellium. Rezultatele experimentale publicate pînă în prezent sînt sintetizate în tabele. Se comentează, de asemenea, rolul electronilor *d* în caracterul localizat al chemosorbţiei şi rolul electronilor delocalizaţi. Sînt comentate datele cunoscute, referitoare la interacţiunea moleculelor gazului cu suprafeţele metalice. Alături de activarea dihidrogenului pe suprafeţe metalice, esenţială în procesele de hidrogenare catalitică, sînt amintite posibilităţile de utilizare a fenomenelor de dizolvare a H_2, în cataliza pe membrane selective şi prin hidruri. Sînt analizate, de asemenea, rezultatele teoretice şi practice obţinute la chemosorbţia H_2, pe semiconductori şi pe solide izolatoare.

Cunoaşterea aspectelor fundamentale ale catalizei pe reacţii-model simple, cum sînt transformările moleculelor simple O_2, CO, H_2, dezvoltate în acest volum pînă la cunoştinţele din zilele noastre, sînt de un real folos pentru toţi specialiştii care lucrează în domeniul corpului solid, al catalizei şi al proceselor catalitice de bază.

G. POP

SOLOMON STERNBERG
VIOREL BRÂNZOI
ILIANA APĂTEANU
CLARIDA DOBOȘ
ELENA COMĂNESCU

Influența diferiților expanderi asupra performanțelor acumulatorului plumb—acid sulfuric folosind tehnica microelectrodului

C.Z.: 621.355.2

Folosind tehnica microelectrodului, s-a studiat comportarea electrodului de plumb în timpul ciclurilor de funcționare a bateriei acide cu plumb. Microelectrodul de plumb a fost ciclat între —860 mV și —1170 mV, în soluție de acid sulfuric, cu diferite cantități de expander. Capacitatea microelectrodului (respectiv, indicele de durată de viață) este influențată de numărul de cicluri, de concentrația și natura expanderului, precum și de viteza de baleiere a potențialului. S-a constatat similitudinea comportării microelectrodului, în timpul ciclării cu electrodul de plumb, în timpul funcționării bateriei.

The lead electrode (the negative plate) behaviour during the functioning cycles of the lead acid battery was studied by microelectrode technique. The lead microelectrode was cycled within the —860 mV and —1170 mV potential range in sulphuric acid solution with different amounts of expanders. The capacity of the microelectrode (the cycle life index, respectively) is influenced by the number of cycles, the concentration and the nature of the expander as well as by the sweep rate of the potential. There is a similitude between the microelectrode behaviour during the cycling and that of the lead electrode during the battery functioning.

С помощью техники микроэлектрода было изучено поведение свинцового электрода на протяжении рабочих циклов кислотной свинцовой батареи. Свинцовый микроэлектрод испытывался циклически между —860 мв и —1170 мв в растворе серной кислоты с различными добавками экспандера. Емкость микроэлектрода (соответственно, показатель долговечности) зависит от числа циклов, концентрации и природы экспандера и от скорости — развертки — потенциала. Было установлено подобие в поведении микроэлектрода во время циклизации и свинцового электрода во время работы батареи.

Importanța deosebită a bateriilor acide cu plumb ca surse de putere a determinat dezvoltarea considerabilă a studiilor privitoare la influența compoziției aliajelor din care sînt confecționați electrozii, precum și a diferiților agenți de adaos la electrolit, asupra formării și funcționării acestor baterii.

În ultimul timp se acordă o importanță deosebită studiului influenței unor adaosuri — denumite expanderi — care, adăugate fie în pastă, fie în electrolit, influențează performanțele electrodului de plumb, în particular descărcarea și menținerea capacității în timpul ciclurilor de funcționare. S-a constatat că, din masa activă a electrodului de plumb, materialul utilizat reprezintă circa 40% [1—16], 60% rămînînd neutilizate, ceea ce face ca sistemul plumb—acid sulfuric să aibă o densitate de energie mică. Orice reducere a masei neutilizate a electrodului de plumb, cu menținerea performanțelor existente, presupune creșterea suprafeței efective a masei active. Acest lucru se poate realiza utilizînd expanderii ca adaosuri în pastă sau în electrolit. Expanderul este, de fapt, constituit dintr-un derivat sulfonat de lignină, sulfat de bariu și negru de fum [1, 2]. Adăugat în pasta electrodului sau în electrolit, acesta contribuie la creșterea suprafeței efective a masei active a electrodului de plumb, ceea ce va conduce la creșterea cantității de material utilizat din masa activă a electrodului de plumb și, deci, la performanțe mai bune ale bateriei acide cu plumb. De fapt, compusul ligninic este principalul component al expanderului și îmbunătățirile aduse masei active a electrodului de plumb se datoresc, în special, acestui component. În literatura de specialitate cuvîntul expander se referă, de fapt, la constituentul ligninic al expanderului [3—17], sulfatul de bariu și negrul de fum avînd acțiuni foarte limitate [4—6] și, uneori, discutabile asupra caracteristicilor de electrod.

M a h a t o [7] constată că folosirea expanderului în pastă sau în electrolit duce la creșterea suprafeței masei active de la 0,23 la 0,50 m^2/g. Aceasta sugerează faptul că o creștere suplimentară a suprafeței masei

Prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG și dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, Institutul Politehnic-București, Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.
Ing. LILIANA APĂTEANU, ICECHIM—București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.
Ing. CLARIDA DOBOȘ și ing. ELENA COMĂNESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — București.

active şi a cantităţii de material utilizat este posibilă prin folosirea şi îmbunătăţirea calităţii expanderului (a materialului din care este confecţionat acesta).

Singura metodă de determinare a activităţii expanderilor era testarea pe baterii folosind electrozi pastaţi, în care expanderul era inclus în pasta electrodului. Mahato a propus pentru prima dată tehnica microelectrodului ca o metodă de determinare şi control al activităţii expanderilor. La elaborarea acestei metode s-a pornit de la faptul că în timpul ciclării microelectrodului în regim potenţiostatic, între −1170 şi −860 mV, faţă de electrodul $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 1 M, are loc modificarea capacităţii acestuia. Activitatea expanderului a fost definită prin indicele de durată de viaţă (η), care se exprimă sub forma:

$$\eta = \frac{Q_f - Q_o}{Q_o}$$

unde Q_o şi Q_f reprezintă capacitatea iniţială, respectiv finală a electrodului. De fapt, indicele de durată, de viaţă a microelectrodului arată capacitatea de descărcare a masei active de plumb şi menţinerea capacităţii în timpul ciclurilor de descărcare profundă. Avantajele majore ale acestei tehnici o constituie măsurarea simplă, directă, eliminarea factorilor complecşi legaţi de electrodul pastat şi capacitatea acestei metode de a oferi o tehnică de evaluare a activităţii expanderului în afara testului pe baterii, care pînă în prezent a reprezentat singurul mijloc de determinare a eficacităţii expanderului.

Partea experimentală

S-a studiat influenţa expanderului norvegian „Vanisperse" (o oxilignină) tip *A* şi *B*, precum şi a expanderului românesc (un lignosulfat de sodiu) asupra performanţelor bateriei acide cu plumb.

În acest scop, s-a pus la punct în laborator tehnica microelectrodului; schema instalaţiei este prezentată în figura 1. S-a cuplat un generator de impulsuri tip Orion, cu un potenţiostat „Princeton", model 179, şi acesta cu celula de lucru cu trei electrozi şi cu un înregistrator *X*−*Y*. Din însumarea impulsurilor triunghiulare ale generatorului cu impulsul constant şi continuu dat de potenţiostat, rezultă o baleiere a potenţialului microelectrodului de plumb de la −1170 la −860 mV şi înapoi la −1170 mV (aceasta reprezenta un ciclu). Viteza de baleiere a potenţialului se putea manevra în funcţie de frecvenţa impulsurilor generatorului. Au fost folosite, însă, mai multe viteze de baleiere a potenţialului, şi pentru fiecare determinare s-au efectuat 150 de cicluri, ceea ce înseamnă o durată de 12 ore (la o viteză de baleiere de 150 mV/min) pentru fiecare determinare. Potenţiogramele au fost înregistrate automat cu ajutorul înregistratorului *X*−*Y*, iar potenţialul electrodului de lucru a fost măsurat în fiecare moment cu ajutorul unui voltmetru electronic, faţă de un electrod de referinţă $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 1 M. A fost folosită o celulă pentru polarizări electrochimice cu un singur compartiment, în care microelectrodul de plumb, cu diametrul de 1 mm şi lungimea de 1,5 cm, era aşezat în centrul celulei şi înconjurat de o sită de platină, care avea rol de contraelectrod. Legătura dintre compartimentul celulei şi electrodul de referinţă s-a făcut cu ajutorul unei capilare Haber—Luggin.

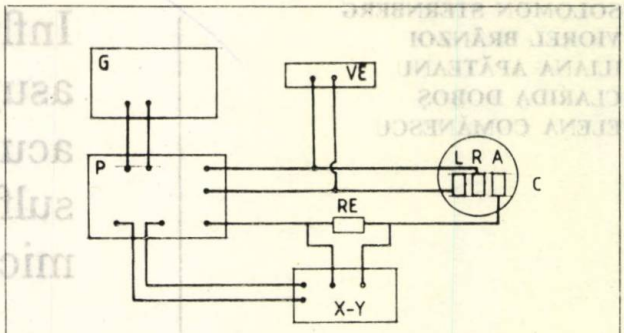


Fig. 1. Schema instalaţiei utilizate în tehnica microelectrodului:
G—generator de impulsuri; *P*—potenţiostat; *X*—*Y* — înregistrator; *C* — celulă de lucru; *VE* — voltmetru electronic; *RE* — rezistenţă-etalon.

Determinările au fost efectuate în soluţie de H_2SO_4, cu $\rho = 1{,}24$ g/cm³, fără expander şi cu diferite concentraţii de expander. Pentru fiecare soluţie, respectiv pentru fiecare concentraţie de expander, s-au efectuat mai multe determinări, pînă cînd s-a obţinut o bună reproductibilitate a rezultatelor.

Tabelul 1

VALORILE INTENSITĂŢII CURENTULUI DE PIC ÎN FUNCŢIE DE NUMĂRUL DE CICLURI, ÎN SOLUŢIE DE H_2SO_4 ($\rho = 1{,}24$ g/cm³) CU ADAOS DE 20 p. p.m. EXPANDER

Nr. cicluri-lor	i_p, mA					
	anodic			catodic		
	tip expander			tip expander		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
10	1,06	0,7	0,50	0,28	0,50	0,40
20	1,20	1,00	0,70	0,25	0,50	0,30
30	1,24	1,40	0,90	0,26	0,40	0,30
40	1,44	3,90	1,50	0,26	0,70	0,35
50	2,10	10,30	4,40	0,34	1,60	0,60
60	4,30	15,50	5,80	0,90	2,30	1,10
70	8,50	19,00	8,80	1,70	2,90	1,60
80	13,20	22,00	11,70	2,40	3,60	2,20
90	19,00	25,40	14,50	4,30	4,60	2,90
100	23,00	29,60	18,00	4,90	7,00	4,60
110	28,00	33,20	21,00	6,70	10,80	5,10
120	31,00	35,00	25,00	7,80	11,20	6,00
130	34,00	36,70	27,00	10,20	12,70	7,40
140	34,00	38,00	29,50	14,80	14,10	8,20
150	34,00	39,00	30,50	17,60	16,20	9,00

Rezultate şi discuţii

În figura 2 este prezentată potenţiograma microelectrodului de plumb în H_2SO_4 ($\rho = 1{,}24$ g/cm³) în absenţa expanderului. Se constată că, la baleierea anodică crescătoare a potenţialului de la −1170 la −860 mV, se obţine un maxim de oxidare în domeniul de potenţial de la −970 la −860 mV. Acest maxim de curent corespunde, de fapt, dizolvării plumbului şi formării peliculei pasivatoare de sulfat de plumb [2, 3, 17—19]. La baleierea inversă a potenţialului, de la −860 la −1170 mV, se constată apariţia unui maxim de curent de reducere în domeniul −940 −1 020 mV. Acest maxim de reducere (de fapt, această baleiere a potenţialului de la −860 la −1170 mV) simulează foarte bine încărcarea electrodului negativ al bateriei acide cu plumb. Procesul convenţional de

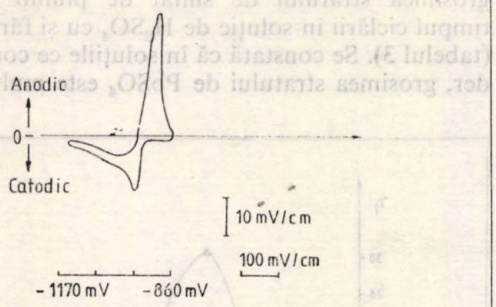


Fig. 2. Potențiograma microelectrodului de plumb în soluție de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}24$ g/cm³) în absența expanderului.

reducere are loc printr-o dizolvare chimică a sulfatului de plumb la ioni Pb^{2+}, urmată de electroreducerea ionilor Pb^{2+} la plumb metalic, conform următoarei ecuații globale:

$$PbSO_4 + H^+ \rightarrow HSO_4^- + Pb^{2+} \; ; \; Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$$

Experiențele lui Popova și Kabanov [20] au arătat că procesul de dizolvare a sulfatului de plumb nu este limitativ de viteză, ceea ce înseamnă că electroreducerea plumbului este foarte eficientă (decurge cu viteză foarte mare). Această eficiență mare a procesului de electroreducere se datorește, în special, supratensiunii mari a hidrogenului pe plumb. Datorită eficienței mari (vitezei mari) cu care se produce electroreducerea, apare tendința unei activizări înalte a particulelor de plumb proaspăt depuse, fapt care duce la întrepătrunderea (fuzionarea) acestora și la formarea unui depozit cu suprafața eficientă mai mică, ceea ce va cauza o incompletă conversie a particulelor de sulfat de plumb la plumb metalic. Această conversie incompletă se datorește faptului că particulele de sulfat de plumb sînt acoperite cu un strat de plumb impermeabil. Acest fenomen este observat, în special, în timpul ciclurilor de descărcare profundă a bateriei acide, respectiv după o ciclare îndelungată a microelectrodului de plumb, cînd are loc sulfatarea electrodului.

Creșterea numărului de cicluri a dus în toate cazurile la creșterea capacității microelectrodului de plumb. În figura 3 se prezintă pentru exemplificare cîteva din potențiogramele obținute pe microelectrodul de plumb în soluție de acid sulfuric plus expander. Analizînd potențiogramele din această figură se constată creșterea înălțimii maximului anodic și catodic odată cu creșterea numărului de cicluri pînă cînd, la un moment dat (în cazul de față la ciclul 149,150), se obține o valoare practic constantă a înălțimii picurilor, după care, dacă se continuă ciclarea, are loc scăderea înălțimii acestora (tabelul 1).

Analizînd ramura catodică a potențiogramei, se constată o analogie cu ramura anodică, și anume: creșterea numărului de cicluri duce la o creștere a înălțimii picurilor catodice, precum și la extinderea ariei acestor picuri. Toate acestea demonstrează creșterea capacității microelectrodului odată cu creșterea numărului de cicluri. De fapt, are loc o creștere a grosimii stratului activ de la suprafața microelectrodului de plumb care participă la reacțiile de descărcare și încărcare. Această grosime a stratului activ crește pe măsură ce înaintează ciclarea microelectrodului și atinge o valoare-limită pe la ciclul 150 (tabelul 2).

Tabelul 2

VALORILE GROSIMII STRATULUI DE SULFAT DE PLUMB ÎN FUNCȚIE DE NUMĂRUL DE CICLURI ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 (1,24 g/cm³), CU ADAOS DE 20 p.p.m. EXPANDER INDIGEN

Nr. ciclurilor	m_{PbSO_4} depusă, g·10⁴	$V \cdot 10^4$, cm³	h, μ
10	0,2221	0,03582	0,04975
20	0,2518	0,0406	0,0564
30	0,2923	0,04714	0,0655
40	0,4397	0,071	0,0985
50	0,8245	0,133	0,1847
60	1,413	0,228	0,3165
70	2,0771	0,335	0,4653
80	2,746	0,443	0,6151
90	3,4132	0,55	0,7646
100	4,1573	0,67	0,9313
110	4,9565	0,7994	1,1103
120	5,5342	0,8926	1,2397
130	5,73	0,9243	1,2837
140	5,8153	0,938	1,3
150	5,8	0,9356	1,3

Așa după cum s-a menționat la începutul lucrării, s-a studiat influența pe care o au doi expanderi din import și unul indigen asupra ciclurilor de încărcare — descărcare a bateriei acid ecu plumb. În toate cazurile studiate, se constată o activare a procesului de dizolvare anodică a plumbului, deci o întîrziere a procesului de pasivare la adiția expanderului în soluția de acid

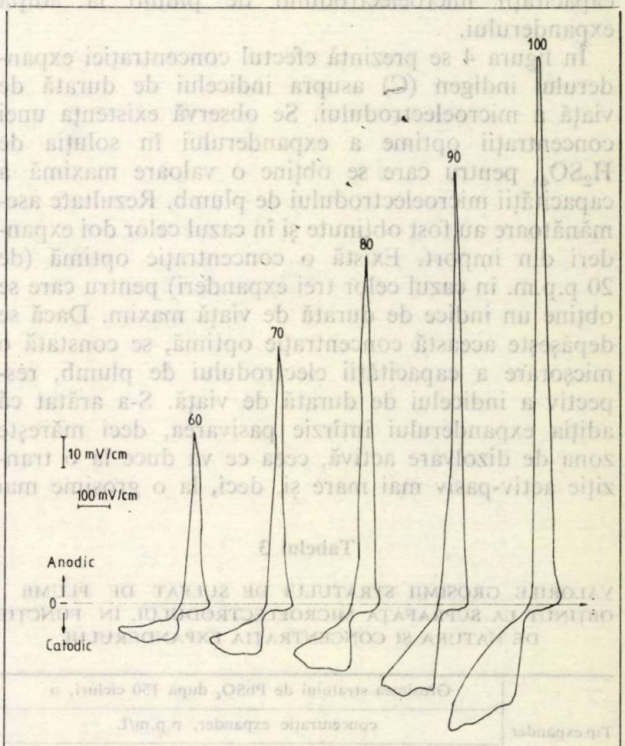


Fig. 3. Potențiogramele microelectrodului de plumb în soluție de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}24$ g/cm³) + 20 p.p.m. expanderi indigeni. Cifrele de deasupra potențiogramelor indică numărul ciclului la care s-a făcut înregistrarea.

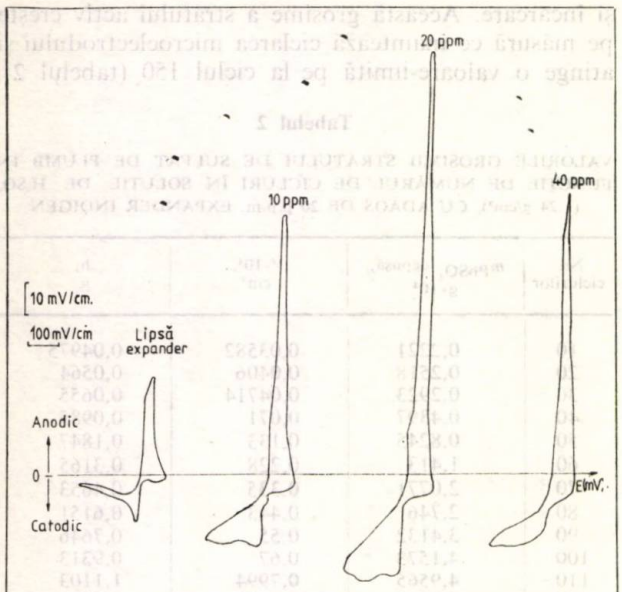


Fig. 4. Potențiogramele microelectrodului de plumb în soluție de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}24$ g/cm^3) cu diferite cantități de expanderi indigeni.

sulfuric. Analizînd potențiogramele microelectrodului de plumb în soluție de acid sulfuric fără expander și cu diferite cantități de expander (fig. 3), se constată o creștere a înălțimii și ariei picurilor anodice și catodice, precum și o deplasare a acestora spre potențiale mai puțin electronegative, în cazul picurilor anodice, și spre potențiale mai electronegative, în cazul picurilor catodice. Toate acestea pun în evidență creșterea capacității microelectrodului de plumb la adiția expanderului.

În figura 4 se prezintă efectul concentrației expanderului indigen (C) asupra indicelui de durată de viață a microelectrodului. Se observă existența unei concentrații optime a expanderului în soluția de H_2SO_4, pentru care se obține o valoare maximă a capacității microelectrodului de plumb. Rezultate asemănătoare au fost obținute și în cazul celor doi expanderi din import. Există o concentrație optimă (de 20 p.p.m. în cazul celor trei expanderi) pentru care se obține un indice de durată de viață maxim. Dacă se depășește această concentrație optimă, se constată o micșorare a capacității electrodului de plumb, respectiv a indicelui de durată de viață. S-a arătat că adiția expanderului întîrzie pasivarea, deci mărește zona de dizolvare activă, ceea ce va duce la o tranziție activ-pasiv mai mare și, deci, la o grosime mai mare a stratului de sulfat de plumb. A fost calculată grosimea stratului de sulfat de plumb obținut în timpul ciclării în soluție de H_2SO_4 cu și fără expander (tabelul 3). Se constată că în soluțiile ce conțin expander, grosimea stratului de $PbSO_4$ este mult mai mare

Tabelul 3

VALORILE GROSIMII STRATULUI DE SULFAT DE PLUMB OBȚINUT LA SUPRAFAȚA MICROELECTRODULUI, ÎN FUNCȚIE DE NATURA ȘI CONCENTRAȚIA EXPANDERULUI

Tip expander	Grosimea stratului de $PbSO_4$ după 150 cicluri, μ				
	concentrație expander, p.p.m/L				
	0	5	10	20	40
A	0,51	1,30	1,37	1,71	1,02
B	0,51	1,25	1,30	1,40	0,94
C	0,51	0,89	1,24	1,30	0,90

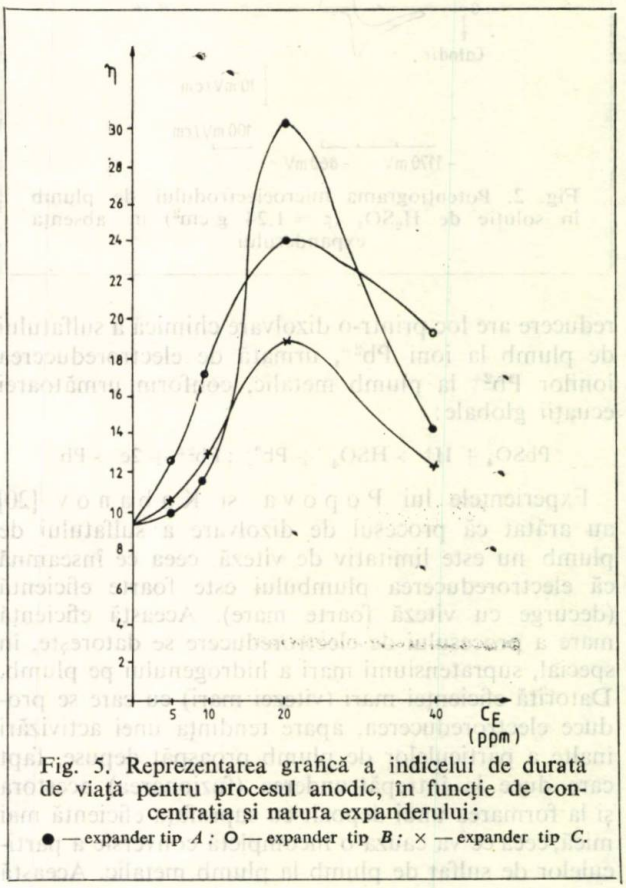


Fig. 5. Reprezentarea grafică a indicelui de durată de viață pentru procesul anodic, în funcție de concentrația și natura expanderului:
● — expander tip *A*; O — expander tip *B*; × — expander tip *C*.

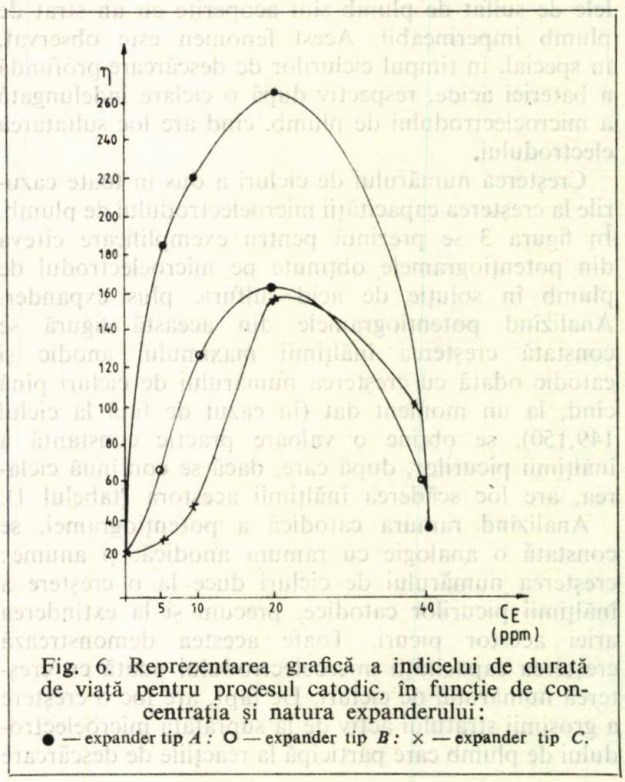


Fig. 6. Reprezentarea grafică a indicelui de durată de viață pentru procesul catodic, în funcție de concentrația și natura expanderului:
● — expander tip *A*; O — expander tip *B*; × — expander tip *C*.

Tabelul 4

VALORILE INDICELUI DE DURATĂ DE VIAȚĂ (η) ALE MICROELECTRODULUI DE PLUMB ÎN SOLUȚIE DE ACID SULFURIC, CU ȘI FĂRĂ EXPANDERI

Tip expander \ η	Anodic					Catodic				
	concentrație expander, p.p.m./L					concentrație expander, p.p.m./L				
	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40
A	9,24	9,9	11,3	30,7	14,4	21,4	185	66,1	265	34,8
B	9,24	14,5	14,9	24,1	21,3	21,4	65,7	127	160	61,2
C	9,24	10,5	12,9	19,0	12,2	21,4	33,8	41,8	155	110

decît în cazul soluției care nu conține expander, ceea ce corespunde unei creșteri a capacității microelectrodului de plumb. Totodată, există o concentrație optimă a expanderului pentru care grosimea stratului de sulfat de plumb (respectiv capacitatea microelectrodului) este maximă. S-a văzut că activitatea expanderului a fost definită prin indicele de durată de viață, care arată capacitatea de descărcare a masei active de plumb și menținerea capacității în timpul ciclurilor de descărcare profundă. Ținînd seamă de acest lucru, s-a studiat influența concentrației și naturii expanderului asupra indicelui de durată de viață al microelectrodului de plumb. În tabelul 4 și figurile 5 și 6 sînt prezentate datele experimentale obținute prin ciclarea microelectrodului de plumb în soluții de acid sulfuric cu diferite concentrații de expanderi tip *A*, *B* și *C*. Analizînd figurile 5 și 6, precum și tabelul 4 se constată că indicele de durată de viață crește în toate soluțiile cu expander, față de soluțiile fără expander. De asemenea, se constată că eficiența cea mai mare, respectiv indicele de durată de viață cel mai mare se obține în cazul expanderului tip *A* (expander din import) la concentrația de 20 p.p.m. Ceilalți expanderi, *B* (din import) și *C* (indigen) prezintă indicele de durată de viață maxim tot la concentrația de 20 p.p.m., însă cu valoarea mai mică decît în cazul expanderului *A*.

Se poate constata că eficiența celor trei expanderi variază în sensul:

$$E_A > E_B > E_C$$

S-a studiat, de asemenea, influența numărului de cicluri asupra indicelui de durată de viață a microelectrodului de plumb. În figurile 7 și 8 se prezintă spre exemplificare doar curbele obținute în soluție de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}24$ g/cm^3) cu expander din țară (tip *C*). Pentru ceilalți doi expanderi din import (tip *A* și *B*), rezultatele sînt asemănătoare. Analizînd cele două figuri se poate constata o creștere pronunțată a lui η

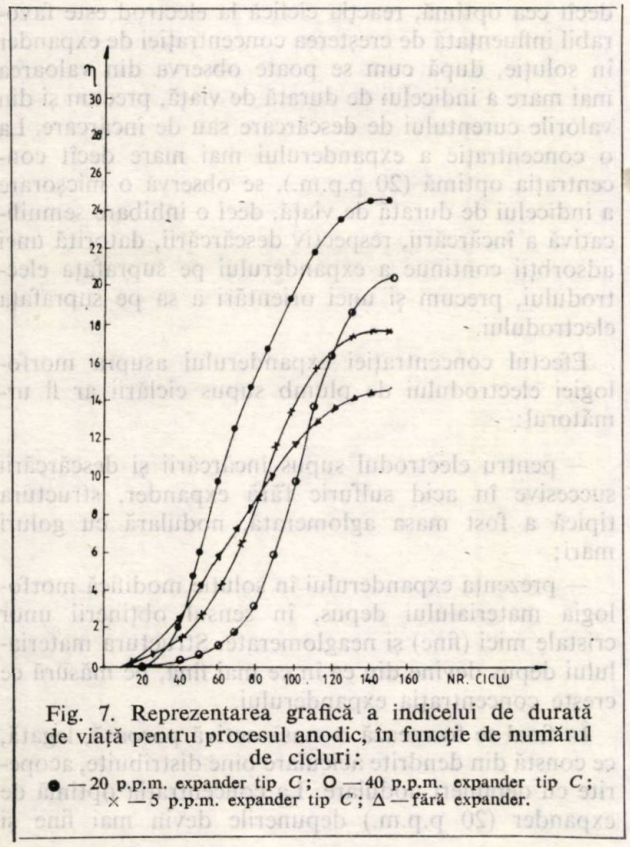


Fig. 7. Reprezentarea grafică a indicelui de durată de viață pentru procesul anodic, în funcție de numărul de cicluri:
● — 20 p.p.m. expander tip *C*; O — 40 p.p.m. expander tip *C*; × — 5 p.p.m. expander tip *C*; Δ — fără expander.

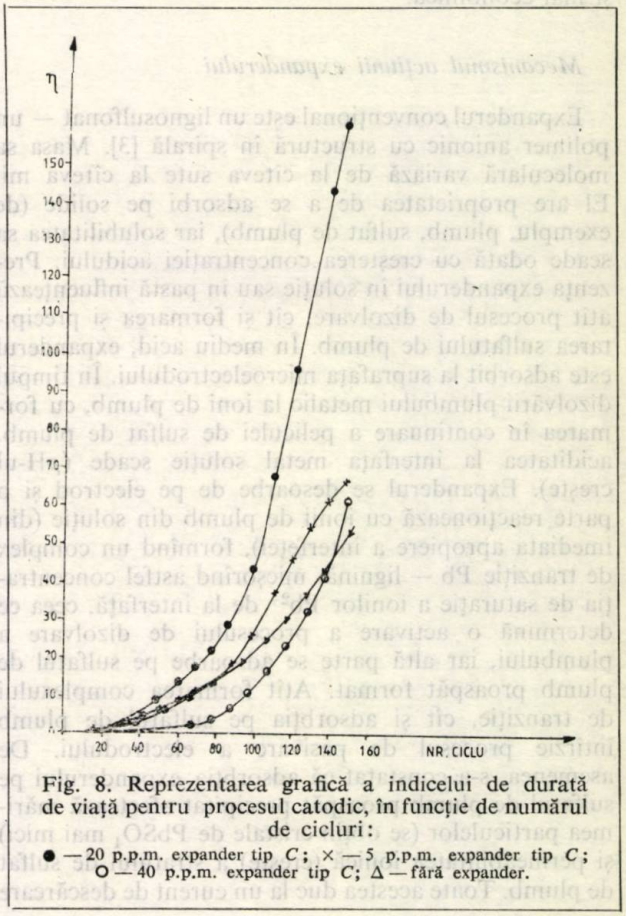


Fig. 8. Reprezentarea grafică a indicelui de durată de viață pentru procesul catodic, în funcție de numărul de cicluri:
● — 20 p.p.m. expander tip *C*; × — 5 p.p.m. expander tip *C*; O — 40 p.p.m. expander tip *C*; Δ — fără expander.

odată cu creşterea numărului de cicluri. Comparînd valorile indicelui de durată de viaţă (η) la diferite cicluri în soluţie de acid sulfuric fără expanderi şi cu diferiţi expanderi se constată o creştere pronunţată a lui η în soluţiile cu expanderi, faţă de soluţia fără expanderi. Aceasta indică o îmbunătăţire a capacităţii de descărcare a masei active a electrodului de plumb, precum şi menţinerea capacităţii de descărcare în timpul ciclurilor de descărcare profundă. De fapt, are loc o mărire a suprafeţei efective a masei active a microelectrodului de plumb la adiţia expanderului. Acest lucru a fost pus în evidenţă şi de alţi cercetători [1—32] care au arătat prin teste pe baterii sau prin tehnica microelectrodului importanţa deosebită a adiţiei expanderilor în îmbunătăţirea performanţelor bateriilor acide cu plumb. M a h a t o [17, 32, 33] a arătat că există o puternică similitudine între efectul concentraţiei expanderului asupra indicelui de durată de viaţă a microelectrodului şi asupra duratei de viaţă referitoare la electrozii pastaţi. Influenţa aproape identică a concentraţiei expanderului asupra indicelui de durată de viaţă a microelectrodului şi asupra duratei de viaţă exprimată în cicluri a electrodului pastat sugerează faptul că indicele de durată de viaţă a microelectrodului poate fi folosit pentru a determina atît concentraţia optimă a expanderului, cît şi durata de viaţă a electrozilor pastaţi. Acest lucru este foarte folositor pentru că, de obicei, alegerea expanderului se face prin testarea sa în baterii, ceea ce necesită un timp destul de mare, iar procedeul ca atare este destul de neeconomicos. Utilizarea tehnicii microelectrodului conduce la rezultate similare cu cele obţinute prin tehnica testării pe baterii, însă este mult mai rapidă şi mai economică.

Mecanismul acţiunii expanderului

Expanderul convenţional este un lignosulfonat — un polimer anionic cu structură în spirală [3]. Masa sa moleculară variază de la cîteva sute la cîteva mii El are proprietatea de a se adsorbi pe solide (de exemplu, plumb, sulfat de plumb), iar solubilitatea sa scade odată cu creşterea concentraţiei acidului. Prezenţa expanderului în soluţie sau în pastă influenţează atît procesul de dizolvare, cît şi formarea şi precipitarea sulfatului de plumb. În mediu acid, expanderul este adsorbit la suprafaţa microelectrodului. În timpul dizolvării plumbului metalic la ioni de plumb, cu formarea în continuare a peliculei de sulfat de plumb, aciditatea la interfaţa metal soluţie scade (*p*H-ul creşte). Expanderul se desoarbe de pe electrod şi o parte reacţionează cu ionii de plumb din soluţie (din imediata apropiere a interfeţei), formînd un complex de tranziţie Pb — lignină, micşorînd astfel concentraţia de saturaţie a ionilor Pb^{2+} de la interfaţă, ceea ce determină o activare a procesului de dizolvare a plumbului, iar altă parte se adsoarbe pe sulfatul de plumb proaspăt format. Atît formarea complexului de tranziţie, cît şi adsorbţia pe sulfatul de plumb întîrzie procesul de pasivare a electrodului. De asemenea, s-a constatat că adsorbţia expanderului pe sulfatul de plumb proaspăt precipitat afectează mărimea particulelor (se obţin cristale de $PbSO_4$ mai mici) şi permeabilitatea ionică (creşte) a stratului de sulfat de plumb. Toate acestea duc la un curent de descărcare mai mare sau la o perioadă de descărcare cu un curent de faţă mai mare. La sfîrşitul descărcării (în cazul de faţă la sfîrşitul baleierii anodice crescătoare), cum aciditatea fazei produsului de reacţie se apropie de cea din volum, expanderul se plasează în matricea sulfatului de plumb, avînd o tendinţă puternică de a se adsorbi pe centrii activi de plumb metalic. Aceasta face ca procesul de încărcare — respectiv reducere catodică — să fie întîrziat, în primul rînd, datorită lipsei centrilor de depunere a atomilor de plumb reduşi electrochimic şi, în al doilea rînd, datorită frînării procesului de dizolvare a sulfatului de plumb pe care există adsorbit expanderul. S-a arătat că o electroreducere avansată (în acest caz depăşirea unui anumit număr de cicluri) duce la o activare a particulelor de plumb proaspăt depuse, ceea ce are ca efect unirea (fuzionarea) acestora, obţinîndu-se un depozit cu o suprafaţă efectivă mică. De asemenea, această fuzionare a particulelor de plumb proaspăt depuse poate duce la formarea unui strat impermeabil de plumb metalic, care să acopere filmul de sulfat de plumb, împiedicînd dizolvarea acestuia la plumb metalic — se produce în acest fel sulfatarea electrodului de plumb. Prezenţa expanderului în soluţie sau în pasta electrodului influenţează cinetica întregului proces de electroreducere. Prin adsorbţia sa pe stratul de sulfat de plumb, precum şi pe centrii activi de plumb metalic (poziţiile de depunere a plumbului) expanderul controlează dizolvarea sulfatului de plumb, inhibă acoperirea completă a particulelor de sulfat de plumb cu plumb electrodepus şi îmbunătăţeşte eficienţa întregii electroconversii. Prin blocarea poziţiilor active (pentru că se adsoarbe pe ele), el previne sinterizarea masei de plumb electroreduse şi ajută la menţinerea sau la creşterea suprafeţei electrodului după operaţia de încărcare. La concentraţii de expander mai mici decît cea optimă, reacţia ciclică la electrod este favorabil influenţată de creşterea concentraţiei de expander în soluţie, după cum se poate observa din valoarea mai mare a indicelui de durată de viaţă, precum şi din valorile curentului de descărcare sau de încărcare. La o concentraţie a expanderului mai mare decît concentraţia optimă (20 p.p.m.), se observă o micşorare a indicelui de durată de viaţă, deci o inhibare semnificativă a încărcării, respectiv descărcării, datorită unei adsorbţii continue a expanderului pe suprafaţa electrodului, precum şi unei orientări a sa pe suprafaţa electrodului.

Efectul concentraţiei expanderului asupra morfologiei electrodului de plumb supus ciclării ar fi următorul:

— pentru electrodul supus încărcării şi descărcării succesive în acid sulfuric fără expander, structura tipică a fost masa aglomerată, nodulară cu goluri mari;

— prezenţa expanderului în soluţie modifică morfologia materialului depus, în sensul obţinerii unor cristale mici (fine) şi neaglomerate. Structura materialului depus devine din ce în ce mai fină, pe măsură ce creşte concentraţia expanderului.

În final se formează o masă activă poroasă, legată, ce constă din dendrite aciculare bine distribuite, acoperite cu depuneri nodulare. La concentraţia optimă de expander (20 p.p.m.) depunerile devin mai fine şi

bine separate unele de altele, formînd o masă activă microporoasă. La o concentrație a expanderului de 40 p.p.m., structura depunerilor devine extrem de fină și densă, iar dimensiunea porilor este submicronică. Structura microcristalină a dendritelor de plumb observată pe microelectrodul testat în soluție cu 40 p.p.m. expander indică faptul că cinetica reacției de încărcare este controlată în cea mai mare parte de blocarea centrilor de adsorbție, și nu prin dizolvarea stratului de sulfat. Acest lucru este evident din valoarea mică a capacității electrodului, respectiv a indicelui de durată de viață în soluția cu 40 p.p.m., față de cea cu 20 p.p.m. expander, deși structura depunerii electrochimice este extrem de fină. Deci, inhibarea excesivă a procesului de încărcare sau descărcare de către expander (cînd se depășește o anumită concentrație optimă) poate fi, de asemenea, legată de natura fizică a expanderului și de adsorbția sa pe suprafața electrodului.

Concluzii

Indicele de durată de viață este o măsură a capacității de descărcare a masei active și a menținerii capacității microelectrodului de plumb în timpul ciclării.

Creșterea numărului de cicluri a condus în toate cazurile la creșterea capacității microelectrodului de plumb și a indicelui de durată de viață.

Adiția expanderilor a condus în toate cazurile la o creștere pronunțată a indicelui de durată de viață a microelectrodului. Mărimea indicelui de durată de viață depinde de natura și concentrația expanderului.

Dintre cei trei expanderi folosiți, eficiența cea mai mare o are expanderul de tip *A*. Eficiența celor trei expanderi variază în felul următor: $E_A > E_B > E_C$.

Există o concentrație optimă a expanderului pentru care se obține un indice de durată de viață maxim, deci performanțe mai bune ale bateriei acide cu plumb. Depășirea acestei concentrații a condus în cele trei cazuri la o micșorare a capacității microelectrodului de plumb, respectiv la micșorarea indicelui de durată de viață și, deci, la performanțe mai slabe ale bateriei acide cu plumb.

Expanderul previne sinterizarea masei de plumb electrodepuse și ajută la menținerea sau la creșterea suprafeței efective a electrodului de plumb după operația de încărcare.

Scăderea valorii indicelui de durată de viață la o concentrație a expanderului mai mare decît concentrația optimă se explică prin adsorbția continuă a expanderului și blocarea centrilor activi de adsorbție.

Rezultatele obținute prin tehnica microelectrodului sînt similare cu cele obținute prin tehnica testării pe baterii.

Tehnica microelectrodului de testare și control al activității expanderilor este mult mai rapidă, mai directă și mai eficientă decît tehnica pe baterii. Metoda se pretează la studiul diferitelor adaosuri care ar putea îmbunătăți capacitatea și durata de viață a bateriei acide cu plumb.

Bibliografie

1. RAND, D. A., J. Power Sources, **4**, 1979, p. 101
2. BODE, H., Lead Acid Batteries, John Wiley § Sons, inc., New York, 1977
3. BURBANK, J., SIMON, A. C., și WILLIHANGANZ, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering vol. 8, P. Delahay and Tobias, C. W., Editors, John Wiley § Sons, Inc New York 1970
4. PIERSON, J. R., GURBUSKY, P. J., SIMION, A. C. și CAULDER S. M., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 1463
5. SIMON, A. C., CAULDER, S. M., GURBUSKY, P. J. și PIERSON, J. R., Electrochim Acta, **19**, 1974, p. 739
6. SIMON, A. C., CALDER, S. M., GURBUSKY, P. J. și PIERSON, J. R., Electrochim Acta, **19**, 1974, p. 739
7. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1663
8. RITKIE, E. J., Trans. Electrochem. Soc., 53, 1953, p. 100
9. SIMON, W. Bosch Technische Leriehze, **1**, 1966, p. 234
10. WILLIHNGANZ, E., Trans. Electrochem. Soc., **92**, 1947, p. 281
11. ZACHLIN, A. C., J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 325
12. BRENNAN, M. P. J. și HAMPSON, N. A., J. Electrochem. Chem. Interfacial Electrochem., **54**, 1976, p. 263
13. ABDUL AZIM, A. A. și ISMAIL, A. A., J. Appl. Electrochem., **4**, 1974, p. 351
14. CHIKU, T., și NAKAJIMA, K., J. Electrochem. Soc., **113**, 1971, p. 1395
15. BAIKE, P. E., GILLIBRAND, M. I., și PETERS, K., Electrochim. Acta, **17**, 1972, p. 839
16. GILLIBRAND, M. I., și LOMASE, G. R., J. Electrochem, Soc., **8**, 1963, p. 693
17. MAHATO, B. K., J, Electrochem. Soc. **8**, 1980, p. 127
18. RUETSKI, P. J. Electrochem. Soc., **120**, 1973, p. 331
19. WINSEL, A., HULLMEINE, u., și VOSS, E., J. Power Sources, **2**, 1977/1978, p. 369
20. POPOVA, T. J. și KABANOV, B. N., Zh. Prikl. Khim,. **32**, 1959, p. 326
21. PAVLOV, D., Ber. Bunsenges, **71**, 1967, p. 398
22. PAVLOV, D., și IORDANOV, N., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 1103
23. PAVLOV, D., și POPOVA, R., Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 1433.
24. PAVLOV, D., ZANOVA, S. și PAPEROV, G., J. Electrochem. Soc. **125**, 1977, p. 1522
25. SHARPE, T., Electrochim. Acta., **1**, 1969, p. 635
26. BLACH, A. N., Energy and Charge Transfer in Organic semiconductors, Masuda, K. și Silveu, M., Editors, Plenum, New York, 1974.,
27. LE MEHAUTE, A., J. Appl. Electrochem., 6, 1976, p. 543
28. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 365
29. BURBANK, J., J. Electrochem. Soc., **103**, 1956, p. 87.
30. YAMPOL'SKAYA, E. G., SMIRNOVA, I. A., ERSHOVA, M. I., SAPOTNITRKII, S. A. și KRYUKOVA, I. I., J. Electrochem. Soc, **8**, 1972, p. 1289
31. BORRADAS, R. G., PLETCHER, S. și PORTAR, J. D., J. Power Sources, **2**, 1977/1978, p. 137
32. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **11**, 1977, p. 124
33. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc. **7**, 1981, p. 128

Intrat în redacție: 28.V.1983

ION BALASANIAN
MIRCEA FATHI
DANIEL SUTIMAN
LILIANA SUTIMAN

Influența compoziției fazei gazoase la calcinare asupra proprietăților catalizatorului pentru oxidarea SO_2

C.Z.: 66.097.3: 546.22—31: 66.094.3

Pentru catalizatorul pe bază de vanadiu s-a studiat influența calcinării în curent de aer, în comparație cu calcinarea în curent de gaze de ardere, asupra proprietăților de textură, rezistență mecanică și activitate catalitică. Catalizatorul calcinat în aer este superior celui calcinat în gaze de ardere, prezentînd o distribuție uniformă a porilor în intervalul 300—3000 Å, o suprafață specifică, rezistență mecanică și activitate catalitică mai mari.

The influence of calcination in air stream as against the calcination in roast gas stream on the properties of texture, mechanical resistance and catalytic activity was studied for the vanadium based catalyst. The catalyst calcinated in air stream proved to be better than the one calcinated in roast gas stream, having an even distribution of pores in the range of 300—3000 Å, larger specific surface, a better mechanical resistance and better catalytic activity.

Для ванадиевого катализатора было изучено влияние кальцинирования в токе воздуха в сравнении с кальцинированием в токе топочных газов на свойства текстуры, механической прочности и каталитической активности. Было констатировано, что кальцинированный в воздухе катализатор лучше чем тот, который кальцинирован в топочных газах. Первый обладает более равномерным распределением пор в интервале 300—3000 А° и большими удельной поверхностью, механической прочностью и каталитической активностью.

În cadrul tehnicilor de fabricare a catalizatorilor de vanadiu pentru oxidarea SO_2, procesul de calcinare ocupă un loc important, întrucît influențează structura poroasă și de fază, determinînd, astfel, activitatea catalitică a catalizatorului, precum și rezistența mecanică a acestuia [1—11].

Parametrii procesului de calcinare, care determină proprietățile catalizatorului [10—11], sînt: regimul termic la calcinare, temperatura maximă la calcinare și compoziția fazei gazoase la calcinare.

Pentru catalizatorul de vanadiu destinat oxidării bioxidului de sulf, există puține cercetări în cadrul cărora se analizează influența compoziției fazei gazoase la calcinare asupra proprietăților catalizatorului. Astfel, în [12], se evidențiază importanța acesteia asupra transformărilor din structura catalizatorului și se studiază influența atmosferelor gazoase, formate numai din SO_3, din SO_2, din O_2 sau din N_2, asupra unui catalizator preparat la scară de laborator.

În lucrare, se studiază influența compoziției fazei gazoase la calcinare asupra proprietăților catalizatorului pentru oxidarea bioxidului de sulf. În acest scop, catalizatorul industrial, după faza de uscare, a fost calcinat în curent de aer și în gaze de ardere, iar performanțele celor două probe au fost analizate comparativ.

1. Partea experimentală

Pentru cercetarea influenței compoziției fazei gazoase la calcinare asupra proprietăților de textură, a rezistenței mecanice și a activității catalitice, s-a folosit catalizator industrial după faza de uscare.

Probele de catalizator s-au calcinat, într-un cuptor cu termoreglare, în curent de aer și în gaze de ardere, respectîndu-se aceeași diagramă de calcinare. Pentru fiecare din probele de catalizator calcinat în gaze de ardere sau calcinat în curent de aer, s-au determinat: compoziția chimică, rezistența mecanică, volumul porilor, suprafața specifică, distribuția porilor cu raza și activitatea catalitică.

Pentru cercetarea proprietăților de textură, s-a folosit porozimetrul cu mercur tip 70 H Carlo-Erba. Proba, în greutate de 0,3—0,4 g, s-a introdus în capilara dilatometrului, iar acesta în autoclava de presiune a porozimetrului. Prin creșterea treptată a presiunii, ca urmare a pătrunderii mercurului în interiorul porilor, se obțin ca date primare presiunea (P) și nivelul mercurului în capilară (H_T). Întrucît mercurul este compresibil într-o oarecare măsură,

Dr. ing. ION BALASANIAN, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MIRCEA FATHI, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice — Craiova.
Ing. DANIEL SUTIMAN și ing. LILIANA SUTIMAN, Combinatul de Îngrășăminte Chimice — Craiova.

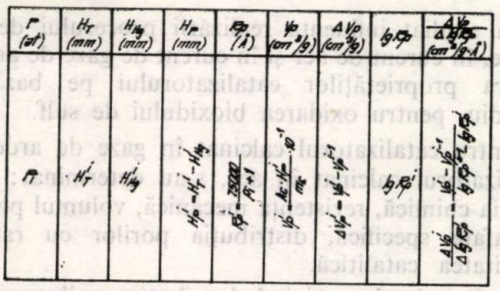


Fig. 1. Metodica de interpretare a datelor experimentale, obținute prin porozimetria cu mercur.

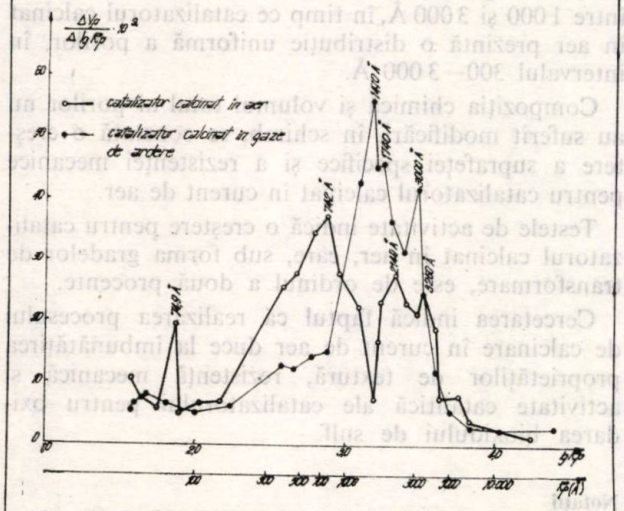


Fig. 2. Curbele diferențiale de distribuție a porilor.

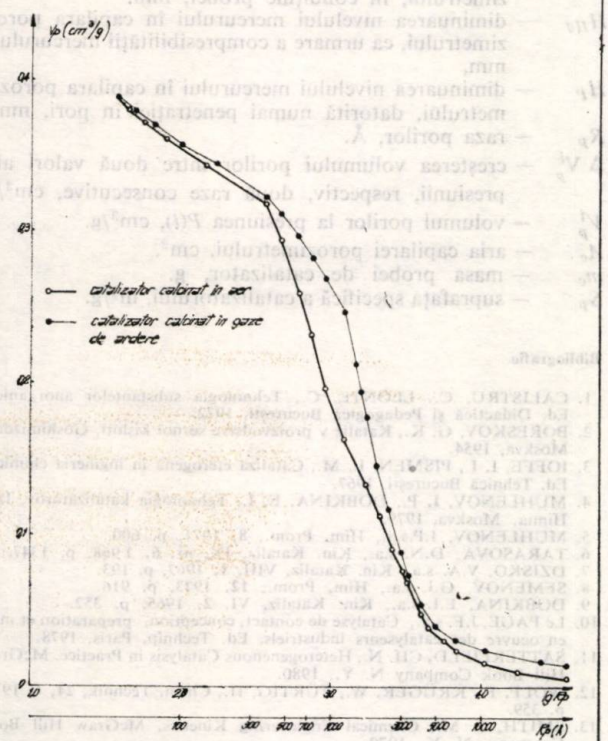


Fig. 3. Curbele integrale de distribuție a porilor.

s-a determinat separat corecția pentru compresibilitatea mercurului (H_{Hg}), diminuarea nivelului mercurului numai datorită penetrației în pori fiind dată de diferența: $H_P = H_T - H_{Hg}$. Metodica de interpretare a datelor experimentale prin porozimetria cu mercur [4, 13], pentru obținerea proprietăților de textură, este redată în figura 1.

Suprafața specifică s-a determinat folosind sorbmetrul Perkin Elmer 212D, prin adsorbția azotului, datele experimentale fiind prelucrate folosind ecuația BET.

Rezistența mecanică la compresiune radială s-a determinat pe aparatele Wolpert și RVK, iar testarea activității catalitice s-a făcut la trei temperaturi: 450, 500 și 550°C, pe o instalație cu reactor integral [14], la un debit de gaze sulfuroase de 8 l/h și un conținut de 7 % SO_2, volumul de catalizator fiind de 10 cm^3.

2. Rezultate experimentale

Rezultatele determinărilor prin porozimetria cu mercur, prelucrate conform metodologiei descrise, sînt prezentate sub forma curbelor diferențiale de distribuție a porilor, în figura 2, sub forma curbelor integrale de distribuție a porilor, în figura 3, iar sub forma histogramelor de distribuție, în figura 4.

Din analiza datelor experimentale privind distribuția porilor cu raza, se constată că procentul de pori cu raza între 300 și 3000 Å este practic egal în cele două probe; 62,50% în catalizatorul calcinat în gaze de ardere și 63,32% în catalizatorul calcinat în aer. În catalizatorul calcinat în gaze de ardere, predomină porii cu raza între 1000 și 3000 Å, în timp ce catalizatorul calcinat în aer prezintă o distribuție uniformă a porilor, în intervalul 300—3000 Å.

Deoarece în condițiile de exploatare din reactorul industrial are loc o deplasare a razei porilor, în sensul creșterii acesteia, ceea ce micșorează suprafața specifică, se poate aprecia că, din punctul de vedere al distribuției porilor, catalizatorul calcinat în curent de aer este superior celui calcinat în gaze de ardere.

Rezultatele determinărilor privind compoziția chimică, volumul porilor, suprafața specifică și rezistența mecanică sînt redate în tabelul 1.

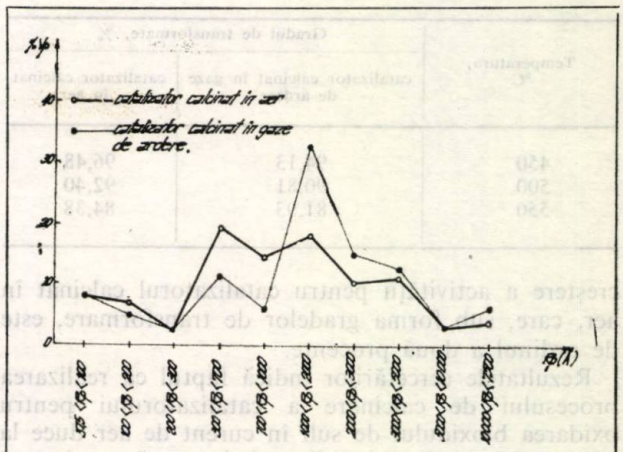


Fig. 4. Histogramele de distribuție a porilor.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, VOLUMUL PORILOR, SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ȘI REZISTENȚA MECANICĂ, PENTRU CATALIZATORUL CALCINAT ÎN GAZE DE ARDERE ȘI ÎN AER

Determinarea	Catalizator calcinat în gaze de ardere	Catalizator calcinat în aer
A. Compoziția chimică, %:		
V_2O_4	0,41	0,61
V_2O_5	7,03	6,75
K_2O	11,89	12,68
SO_3	14,61	14,71
SiO_2	59,81	59,32
Al_2O_3	2,52	2,52
Fe_2O_3	1,70	1,70
CaO	0,30	0,30
MgO	0,50	0,50
B. Rezistența mecanică:		
Aparat Wolpert, kgf/cm²	7,37	10,76
Aparat RVK, kgf/cm²	6,15	7,90
C. Date de textură		
Volumul porilor, cm³/g	0,3880	0,3885
Suprafața specifică, m²/g	79,447	8,7791

Datele din tabelul 1 nu indică modificări în ceea ce privește compoziția chimică și volumul total al porilor, în schimb, se constată o creștere a suprafeței specifice și a rezistenței mecanice pentru catalizatorul calcinat în curent de aer.

Comparativ, pentru catalizatorul calcinat în gaze de ardere și catalizatorul calcinat în aer, rezultatele testelor de activitate sub forma gradului de transformare sînt redate în tabelul 2. Testele indică o

Tabelul 2

VARIAȚIA GRADULUI DE TRANSFORMARE A SO_2 CU TEMPERATURA, PENTRU CATALIZATORUL CALCINAT ÎN GAZE DE ARDERE ȘI ÎN AER

Temperatura, °C	Gradul de transformare, %	
	catalizator calcinat în gaze de ardere	catalizator calcinat în aer
450	94,13	96,48
500	90,81	92,40
550	81,93	84,38

creștere a activității pentru catalizatorul calcinat în aer, care, sub forma gradelor de transformare, este de ordinul a două procente.

Rezultatele cercetărilor indică faptul că realizarea procesului de calcinare a catalizatorului pentru oxidarea bioxidului de sulf în curent de aer duce la îmbunătățirea proprietăților de textură, rezistență mecanică și activitate catalitică.

3. Concluzii

S-a studiat influența realizării procesului de calcinare, în curent de aer și în curent de gaze de ardere, asupra proprietăților catalizatorului pe bază de vanadiu, pentru oxidarea bioxidului de sulf.

Pentru catalizatorul calcinat în gaze de ardere și catalizatorul calcinat în aer, s-au determinat: compoziția chimică, rezistența mecanică, volumul porilor, suprafața specifică, distribuția porilor cu raza și activitatea catalitică.

Analiza datelor privind distribuția porilor cu raza arată că procentul de pori cu raza între 300 și 3 000 Å este practic egal în cele două probe, în catalizatorul calcinat în gaze de ardere predominînd porii cu raza între 1 000 și 3 000 Å, în timp ce catalizatorul calcinat în aer prezintă o distribuție uniformă a porilor, în intervalul 300—3 000 Å.

Compoziția chimică și volumul total al porilor nu au suferit modificări, în schimb, se constată o creștere a suprafeței specifice și a rezistenței mecanice pentru catalizatorul calcinat în curent de aer.

Testele de activitate indică o creștere pentru catalizatorul calcinat în aer, care, sub forma gradelor de transformare, este de ordinul a două procente.

Cercetarea indică faptul că realizarea procesului de calcinare în curent de aer duce la îmbunătățirea proprietăților de textură, rezistență mecanică și activitate catalitică ale catalizatorului pentru oxidarea bioxidului de sulf.

Notații

P — presiunea, at.
H_T — diminuarea nivelului mercurului în capilara porozimetrului, în condițiile probei, mm.
H_{Hg} — diminuarea nivelului mercurului în capilara porozimetrului, ca urmare a compresibilității mercurului, mm,
H_P — diminuarea nivelului mercurului în capilara porozimetrului, datorită numai penetrației în pori, mm.
R_p — raza porilor, Å.
ΔV_p^i — creșterea volumului porilor între două valori ale presiunii, respectiv, două raze consecutive, cm³/g
V_p^i — volumul porilor la presiunea $P(i)$, cm³/g.
A_c — aria capilarei porozimetrului, cm².
m_c — masa probei de catalizator, g.
S_p — suprafața specifică a catalizatorului, m²/g.

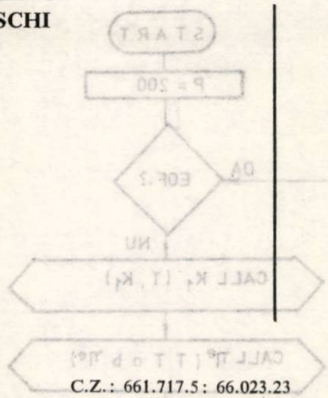
Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice Ed. Didactică și Pedagogică București, 1972.
2. BORESKOV, G. K., Kataliz v proizvodstve sernoi kislotî, Goshimizdat. Moskva, 1954.
3. IOFFE, I. I., PISMEN, L. M., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Ed. Tehnică București, 1967.
4. MUHLENOV, I. P., DOBKINA, E. I., Tehnologia katalizatorov, Izd. Himia, Moskva, 1979.
5. MUHLENOV, I.P.s.a., Him. Prom., **8**, 1971, p. 600.
6. TARASOVA, D.N. s.a., Kin. Kataliz, IX, nr. **6**, 1 968, p. 1347.
7. DZISKO, V.A. s.a., Kin. Kataliz, VIII, **1**, 1967, p. 193.
8. SEMENOV, G.I. s.a., Him. Prom., **12**, 1973, p. 916.
9. DOBKINA, E.I. s.a., Kin. Kataliz, VI, **2**, 1965, p. 352.
10. Le PAGE, J.F. s.a., Catalyse de contact, conception, preparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Ed. Technip, Paris, 1978.
11. SATTERFIELD, CH. N., Heterogenenous Catalysis in Practice. McGraw Hill Book Company N. Y., 1980.
12. WOLF, F., KRÜGER, W., FÜRTIG, H., Chem. Technik, **24**, 6, 1972, p. 359.
13. SMITH, J. M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill Book Company, N. Y., 1970.
14. BALASANIAN, I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic—Iași, 1981.

Intrat în redacție: 28. III. 1983

ILIE SIMINICEANU
LIVIU NEGELSCHI

Modelarea reactorului de sinteză a ureei



C.Z.: 661.717.5: 66.023.23

Se stabileşte un model matematic al procesului de sinteză a ureei, într-o formă originală. Modelul este verificat, comparîndu-se timpul spaţial al unui reactor industrial cu cel calculat pe baza modelului, la aceleaşi valori ale parametrilor tehnologici. Modelul verificat este utilizat, apoi, la stabilirea condiţiilor optime de desfăşurare a procesului, precum şi la proiectarea tehnologică a unor noi reactoare de acelaşi tip. Este indicată metoda de rezolvare a modelului la calculator şi sînt prezentate cîteva diagrame, obţinute pe baza programului elaborat.

A mathematical model of the ureea synthesis process is set up in an original form. The model is checked by comparing the space time of an industrial reactor with the time calculated on the basis of the model, by taking the same values of the technological parameters. The proven model is used to establish the optimum process conditions and to technologically design new reactors of the same type. The method of solving the model on the computer is described, as well as some diagrams obtained on the basis of the elaborated programme.

Устанавливается математическая модель процесса синтеза мочевины в оригинальном виде. Модель проверяется сравнением пространственного времени промышленного реактора с расчитываемым на основе модели временем, для одинаковых технологических параметров. Проверенная модель применялась затем для определения оптимальных условий протекания процесса, а также для технологического проектирования новых, того же самого типа реакторов. Дается метод решения модели на калькуляторе и приводится несколько диаграмм, полученных на основе разработанной модели.

Ureea este un produs de mare tonaj, care se fabrică, în prezent, după procedeul sintezei din amoniac şi dioxid de carbon. Datorită utilizării sale pe scară largă, atît în agricultură, cît şi în industrie, producţia mondială de uree a crescut, de peste o sută de ori, în ultimele trei decenii [1]. În acelaşi timp, după anul 1950, s-au intensificat cercetările cu privire la echilibrul şi cinetica procesului de sinteză a ureei. Datele obţinute în instalaţiile discontinue de laborator nu pot fi însă aplicate la proiectarea unor reactoare industriale continue, operabile într-un interval mai larg de variaţie a parametrilor tehnologici.

În lucrare se stabileşte un model matematic al procesului de sinteză într-o instalaţie convenţională, cu recirculare totală. Modelul este verificat cu datele experimentale obţinute pe un reactor industrial. Modelul verificat este apoi utilizat la analiza procesului pe calculator, în scopul optimizării parametrilor tehnologici, cît şi la dimensionarea tehnologică a unor noi reactoare, de acelaşi tip.

Dr. ing. ILIE SIMINICEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. LIVIU NEGELSCHI, Combinatul de Îngrăşăminte Chimice — Piatra-Neamţ.

1. Stabilirea modelului matematic

Materialele intrate şi ieşite din reactorul de sinteză din liniile cu recirculare totală sînt reprezentate calitativ prin ecuaţia (1):

$$[NH_3 + CO_2 + H_2O]_g + [CO_2 + NH_3 + H_2O + (NH_2)_2CO]_l \longrightarrow [(NH_2)_2CO + NH_3 + CO_2 + H_2O]_l + [CO_2 + NH_3 + H_2O]_g \quad (1)$$

Produsul de reacţie, ureea, este conţinut în faza lichidă finală, care este, de fapt, o „topitură". Mecanismul procesului este deosebit de complex. Pe lîngă reacţiile (2) şi (3), au loc mai multe transformări de fază, precum şi reacţii secundare:

$$CO_2 + 2\,NH_3 = NH_2 - COO \cdot NH_4 \quad (2)$$

$$NH_2COONH_4 = (NH_2)_2CO + H_2O \quad (3)$$

Este acceptat de către toţi cercetătorii [1—10] că reacţia (3), care are loc în faza lichidă, determină viteza întregului proces. Reacţia (2) este rapidă şi, practic, totală. Considerînd carbamatul sub forma componenţilor fictivi ($CO + 2NH_3$), se poate lua în consideraţie ecuaţia stoichiometrică globală (4):

$$CO_2 + 2NH_3 = (NH_2)_2CO + H_2O \quad (4)$$

Ecuația cinetică a procesului are forma generală (5):

$$\frac{d\eta}{d\tau} CO_2 = k_1 \cdot X_{NH_3}^m \cdot X_{CO_2}^n - k_2 \cdot X_u^P \cdot X_{H_2O}^q \qquad (5)$$

unde:

η este gradul de transformare a CO_2 în uree;
τ — timpul;
X — fracția molară;
k_1, k_2 — constantele vitezelor de reacție directă și inversă;
m, n, p, q — ordine parțiale de reacție.

Fracțiile molare ale componentelor se exprimă în funcție de η și de compoziția inițială, prin ecuațiile (6):

$$X_{CO_2} = \frac{1-\eta}{1+a+b-\eta}\ ;\quad X_u = \frac{\eta}{1+a+b-\eta}\ ;$$
$$X_{NH_3} = \frac{a-2\eta}{1+a+b-\eta}\ ;\quad X_{H_2O} = \frac{b+\eta}{1+a+b-\eta} \qquad (6)$$

Pentru ordinele parțiale de reacție, se consideră valorile găsite de către Blasiak, Baranski și Matuszewski [6]: $m=2$, $n=p=q=1$. În aceste condiții, înlocuind relațiile (6) în (5), se obține:

$$-\frac{d\eta}{d\tau} = k_1 \frac{(a-2\eta)^2\,(1-\eta)}{(1+a+b-\eta)^3} - k_2 \frac{\eta(b+\eta)}{(1+a+b-\eta)^2} \qquad (7)$$

La echilibru, $\frac{d\eta}{d\tau} = 0$. Din această condiție rezultă relația lui k_2, în funcție de k_1:

$$k_2 = k_1 \cdot \eta \frac{(a-2\eta^e)\,(1-\eta^e)}{(b+\eta^e)\,(1+a+b-\eta^e)} \qquad (8)$$

Se introduc notațiile:

$$A = A(\eta^e) = \frac{(a-2\eta^e)\,(1-\eta^e)}{\eta^e(b+\eta^e)\,(1+a+b-\eta^e)} \qquad (9)$$

$$F = F(\eta) = \frac{(a-2\eta)^2\,(1-\eta)}{(1+a+b-\eta)^3} \qquad (10)$$

$$G = G(\eta) = \frac{\eta(b+\eta)}{(1+a+b-\eta)^2} \qquad (11)$$

În final, ecuația (7) devine:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k_1\ [F(\eta) - A(\eta^e)\ G(\eta)] \qquad (12)$$

Pentru stabilirea ecuației de dependență a constantei k_1 de temperatură, s-au utilizat valorile [9]: $k_1 = 0{,}113$ min^{-1} (160°C), $k_1 = 0{,}228$ (170°C), $k_1 = 0{,}352$ (180°C). Aplicînd metoda regresiei s-a obținut ecuația (13), de tip Arrhenius:

$$k_1 = 1{,}7409 \cdot 10^{10}\ e^{\frac{-22122}{RT}} \qquad (13)$$

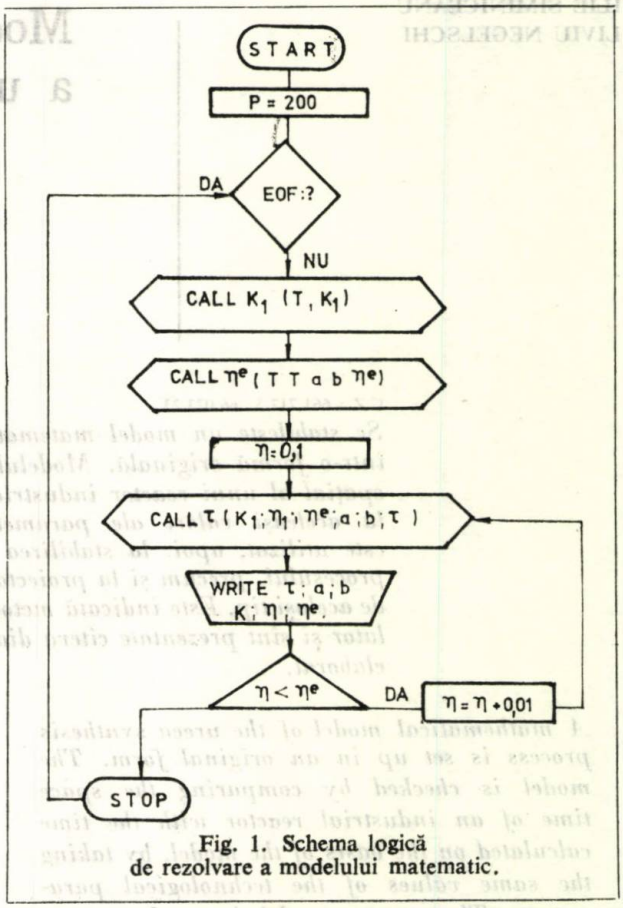


Fig. 1. Schema logică de rezolvare a modelului matematic.

Parametrii cinetici astfel stabiliți: $k_{01} = 1{,}7409 \cdot 10^{10}$ și $E_a = 22\,132$ cal/mol, sînt mai exacți decît cei indicați în literatură, prin aplicarea metodei grafice [6].

Gradul de transformare la echilibru (η^e) se determină cu relația propusă, mai recent, de către Inoue — Kanai — Otsuka [10]:

$$\eta^e = 0{,}2616a - 0{,}01945\ a^2 + 0{,}0382\ a \cdot b - 0{,}116\ b - 0{,}02732 \cdot 10^{-2}\ at - 0{,}103 \cdot 10^{-2}\ bt + 1{,}64 \cdot 10^{-2} t - 0{,}1394 \cdot 10^{-3}\ t - 1{,}869 \qquad (14)$$

unde t este temperatura, °C.

Ecuațiile (8)—(14) alcătuiesc modelul matematic al procesului de sinteză valabil în condițiile: reacția (3) determinantă de viteză, regim izoterm, reactor continuu cu deplasarea ideală a masei de reacție. În acest caz, τ devine timp spațial, definit prin relația (15):

$$\tau = \tau^\circ = \frac{V_R}{V_0} \qquad (15)$$

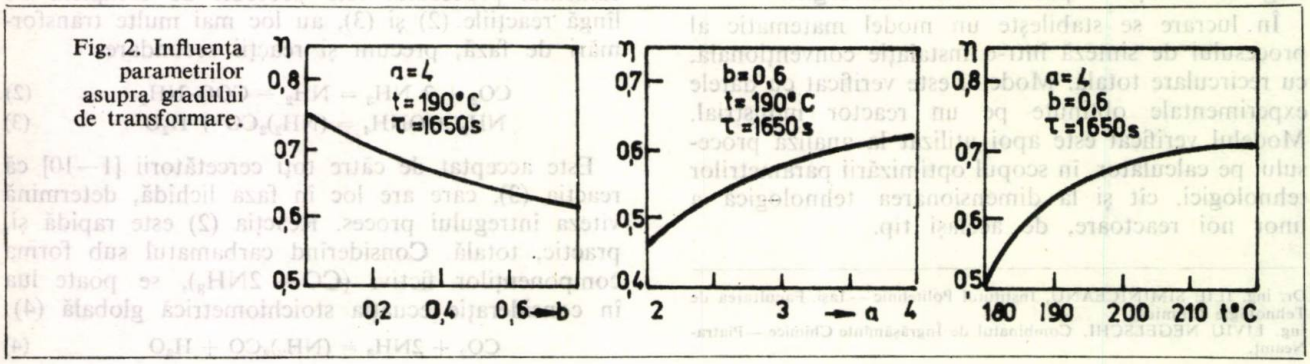


Fig. 2. Influența parametrilor asupra gradului de transformare.

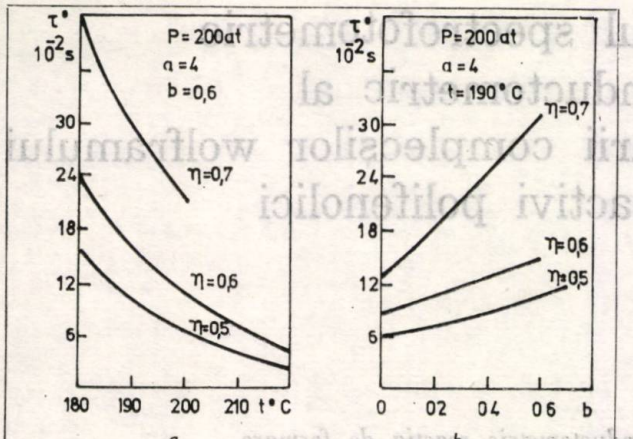


Fig.3. Influenţa parametrilor asupra timpului spaţial.

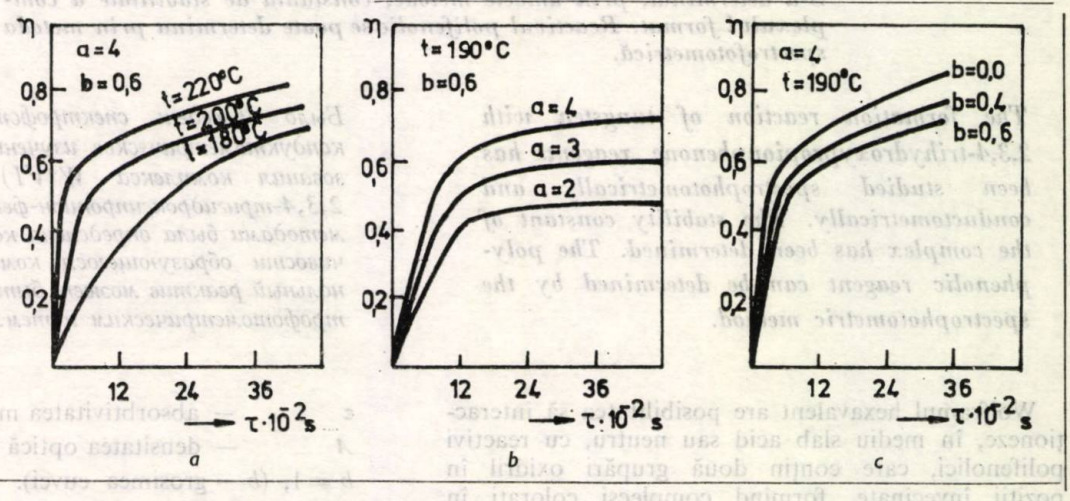


Fig. 4. Curbe cinetice simulate.

unde:

τ° este timpul spaţial;

V_R — volumul reactorului;

V_0 — debitul volumic al masei de reacţie, la intrarea în reactor.

2. Verificarea modelului matematic

Pentru testarea modelului matematic, se compară parametrii constructivi măsuraţi, cu parametrii constructivi rezultaţi prin calcul, la aceleaşi valori ale parametrilor tehnologici. Măsurătorile s-au efectuat timp de 12 zile, pe un reactor industrial, cu un volum $V_R = 45$ m³. Valorile medii ale parametrilor au fost: $V_0 = 98{,}4$ m³/h; $t = 190°C$; $P = 200$ atm; $a = 3{,}94$; $b = 0{,}642$. S-au calculat, corespunzător acestor date, timpul spaţial şi gradul de transformare real: $\tau^\circ = 1650$ s (27,5 min); $\eta = 0{,}62$.

În figura 1, este redată schema logică de rezolvare a modelului matematic. La valorile parametrilor tehnologici măsuraţi, se obţine prin simulare, la $\eta = 0{,}62$, un timp spaţial $\tau^\circ = 1638$ s. Comparînd această valoare cu cea măsurată ($\tau^\circ = 1650$), se constată că modelul are o precizie de 97,2%. În aceste condiţii, modelul matematic stabilit poate fi folosit la analiza procesului din reactorul industrial dat, precum şi la proiectarea optimă a unor noi reactoare de acelaşi tip.

3. Analiza procesului pentru stabilirea condiţiilor optime

Pe baza modelului stabilit, s-a studiat dependenţa gradului de transformare η de parametrii tehnologici T, a, b, în intervalele:

$$a = 2 - 6(\Delta = 1); \qquad b = 0{,}0 - 0{,}8(\Delta = 0{,}1);$$

$$T = 180 - 220°C(\Delta = 10);$$

la: $P = 200$ atm

şi: $\tau^\circ = (\tau^\circ)_{măsurat} = 1650$ s.

Gradul de transformare este o măsură directă a productivităţii reactorului, la celelalte condiţii constante. În figura 2 sînt redate principalele dependenţe obţinute la calculator. Prezenţa apei în masa de reacţie iniţiază influenţează negativ gradul de transformare (fig. 2a). Excesul de amoniac are o influenţă favorabilă, în special, în intervalul $a = 2$—4 (fig. 2 b). Gradul de transformare creşte cu temperatura, atingînd un maxim la 200—210°C, în funcţie de ceilalţi parametri (fig. 2 c). Presiunea se alege în funcţie de temperatură, astfel încît să se asigure descompunerea carbamatului.

Influenţa parametrilor asupra dimensiunilor reactorului (prin timp spaţial) este redată în figura 3, la grade de transformare constante. Volumul reactorului, respectiv τ°, scade cu creşterea temperaturii (fig. 3 a) şi creşte cu excesul de apă (fig. 3 b).

Pentru dimensionarea tehnologică, se pot folosi curbe de tipul celor prezentate în figura 4. Pentru un set de parametri a, b, T, la un η dat, se determină τ°, iar cu relaţia (15), la un debit dorit, se calculează volumul reactorului.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I. şi HAGIU, C. Tehnologia îngrăşămintelor minerale, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983,
2. KYAMA, R. şi SUZUKI, K. Rev. Phys. Chem. Japan., 21, 1951, p. 24.
3. OTSUKA, E. Ind. Chem. Rev., 63, 8, 1960, p. 50.
4. GOLDBERG, N. A. şi ALTSULER, L. N. Khim. prom., 9, 1962, p. 14.
5. GOLDBERG, N. A. şi ALTSULER, L. N. Khim. prom. .1, 1964, p. 54.
6. BLASIAK, E. şi BARANSKI, T. Chim. Ind., 93, 4, 1965, p. 48.
7. KUCERAVÎI, V. I. şi GORBUŞSENKOV, V. A. Zh. Prikl. Khim, 1, 1970, p. 214.
8. KUCEREAVÎI, V. I. Khim. prom., 1, 1972, p. 39.
9. BLASIAK, E şi colab. Chemie Stasowana, 7, nr. 3, 1963, p. 373.
10. INOUE, S., KANAI, K. şi OTSUKA, E. Bul. Chem. Soc. Japan, 45.. 1972, p. 1335.

Intrat în redacţie. 11. II. 1983

VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU

Studiul spectrofotometric și conductometric al formării complecșilor wolframului cu reactivi polifenolici

C.Z.: 543.42.062: 546.78—386

S-a studiat spectrofotometric și conductometric reacția de formare a complexului W(VI) cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă. S-a determinat, prin ambele metode, constanta de stabilitate a complexului format. Reactivul polifenolic se poate determina prin metoda spectrofotometrică.

The formation reaction of tungsten with 2,3,4-trihydroxypropionphenone reagents has been studied spectrophotometrically and conductometrically. The stability constant of the complex has been determined. The polyphenolic reagent can be determined by the spectrophotometric method.

Было проведенс спектрофстометрическое и кондуктомстрическое изучение реакции образования комплекса W(VI) с реактивом 2,3,4-тригидроксипропион-фенолом. Обоими методами была определена константа устойчивости образующегося комплекса. Полифенольный реактив может быть определен спектрофотометрическим путем.

Wolframul hexavalent are posibilitatea să interacționeze, în mediu slab acid sau neutru, cu reactivi polifenolici, care conțin două grupări oxidril în poziții învecinate, formînd complecși coloraţi în galben. Acești complecși sînt folosiți la determinarea spectrofotometrică a W(VI) [1—4].

În lucrare se studiază, spectrofotometric și conductometric, reacția wolframului cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă, în vederea determinării constantei de echilibru a complexului format.

Reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă a fost folosit la determinarea spectrofotometrică a W(VI) [5].

1. Studiul spectrofotometric al formării complexului W(VI) cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă

Din analiza curbelor Job pentru soluții izomolare a reieșit că raportul de combinare wolfram: reactiv este 1:2, la $p\mathrm{H} = 5{,}6$ [5].

Dacă se consideră ecuația generală:

$$M + nL \rightleftarrows ML_n \qquad (1)$$

se poate scrie:

$$K_n = \frac{A}{\varepsilon \left(C_M - \frac{A}{\varepsilon}\right)\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n} \qquad (2)$$

unde:

K_n este constanta de stabilitate a echilibrului (1);

C_M — concentrația totală a metalului M;

C_L — concentrația totală a liganului L;

ε — absorbtivitatea molară a speciei ML_n;

A — densitatea optică (absorbanța);

$b = 1$, (b — grosimea cuvei).

Ecuația (2) se poate folosi la analiza spectrofotometrică a formării complecșilor, dacă ecuația generală (1) reprezintă singurul echilibru care există în soluție. De asemenea, componenții M și L trebuie să nu absoarbă sau să absoarbă puțin la o anumită lungime de undă, iar complexul ML_n să fie singura specie care să absoarbă lumina.

În cazul în care unul din componenți este folosit în mare exces, ecuația (2) devine:

$$K_n = \frac{A}{\varepsilon C_M \left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n}$$

$$\left(C_L - \frac{nA}{\varepsilon}\right)^n = \frac{A}{\varepsilon\, C_M K_n}$$

$$C_L - \frac{nA}{\varepsilon} = \sqrt[n]{\frac{A}{\varepsilon\, C_M K_n}}$$

$$C_L = \sqrt[n]{\frac{A}{\varepsilon\, C_M K_n}} + \frac{nA}{\varepsilon} \qquad (3)$$

$$C_L \sqrt[n]{\frac{C_M}{A}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\varepsilon K_n}} + \frac{nA}{\varepsilon}\sqrt[n]{\frac{C_M}{A}}$$

$$C_L \sqrt[n]{\frac{C_M}{A}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\varepsilon K_n}} + \frac{n\sqrt[n]{C_M}\, A^{(n-1)/n}}{\varepsilon}$$

Dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU și chim. NINA DUMITRESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

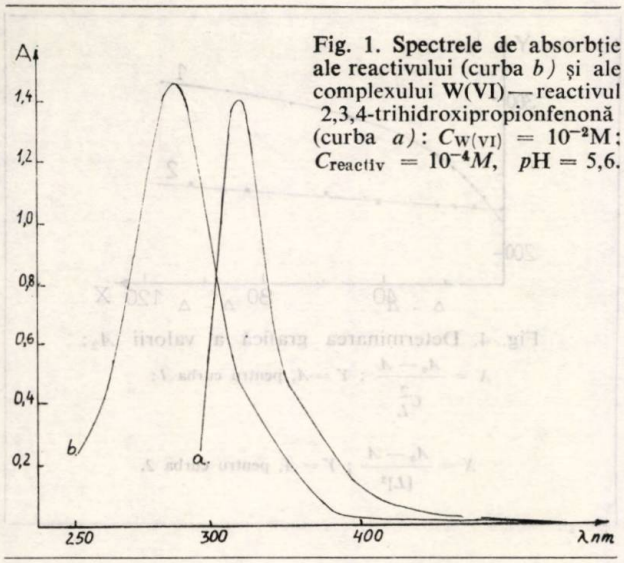


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale reactivului (curba *b*) și ale complexului W(VI) — reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă (curba *a*): $C_{W(VI)} = 10^{-2}$M; $C_{reactiv} = 10^{-4}M$, $pH = 5,6$.

pentru exces de metal $\left(C_M \gg \frac{A}{\varepsilon}\right)$.

Pentru exces de ligand $\left(C_L \gg \frac{nA}{\varepsilon}\right)$, în mod analog, se ajunge la expresia:

$$\frac{C_M C_L^n}{A} = \frac{1}{\varepsilon K_n} + \frac{C_L^n}{\varepsilon} \qquad (4)$$

Ecuațiile (3) și (4) se folosesc pentru determinarea grafică a constantei de stabilitate K_n și a coeficientului molar de absorbție din intersecția dreptei cu ordonata și din tangenta la dreaptă.

Reprezentarea ecuațiilor (3) și (4) corespunde unei drepte, în cazul în care n reprezintă cifra de coordinație a ligandului. Pentru alte valori, reprezentarea grafică a ecuațiilor (3) și (4) corespunde unor curbe.

Pentru determinarea constantei de echilibru, s-a folosit relația (3), în soluție existînd exces de W(VI). Nu s-a folosit exces de reactiv, deoarece există posibilitatea ca reactivul să se oxideze, neexistînd în sistem nici un reducător.

În determinări, s-au folosit o soluție de wolframat de sodiu, cu titru cunoscut, și soluții de reactiv, proaspăt preparate. Valoarea *p*H-ului a fost menținută constantă cu soluții-tampon de acid acetic — acetat de sodiu. Această valoare a *p*H-ului a fost identică cu valoarea *p*H-ului soluției-tampon folosită la determinarea constantelor de instabilitate, prin metoda Job.

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Spekord UV-Vis și la un spectrofotometru Spekol Carl Zeiss-Jena, iar *p*H-ul s-a măsurat la un *p*H-metru MV-84 Carl Zeiss-Jena.

În vederea determinării constantei de stabilitate a complexului wolframului hexavalent cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă, s-a lucrat la $pH = 5,6$ și cu exces de wolframat.

În figura 1, este reprezentat spectrul de absorbție al reactivului (curba *b*) și al complexului W(VI) cu reactivul (curba *a*), la $pH = 5,6$. Concentrația wolframului este de o sută de ori mai mare decît a reactivului. Din această figură, se observă că, începînd cu lungimea de undă de 390 nm, absorbția reactivului este zero. Determinările spectrofotometrice au fost făcute la lungimea de undă de 395 nm.

Transformarea grafică a ecuației (3) dă o linie dreaptă pentru $n = 2$, confirmînd raportul de combinare, obținut prin metoda Job. Pentru $n = 2$, ecuația (3) devine:

$$C_L \sqrt{\frac{C_M}{A}} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon K_2}} + \frac{2\sqrt{C_M A}}{\varepsilon} \qquad (5)$$

Datele privind studiul spectrofotometric al determinării constantei de stabilitate prin această metodă sînt redate în tabelul 1.

În figura 2, sînt reprezentate grafic aceste valori, conform ecuației (5), în vederea determinării constantei K_2. Din acest grafic rezultă $K_2 = 1,72 \cdot 10^6$.

La lungimea de undă de 395 nm, se poate determina cantitativ reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă, în domeniul de concentrații $(1-4,5) \cdot 10^{-4}$M. În acest

Tabelul 1

C_M	C_L	A_{395}	$C_L\sqrt{C_M/A}$	$2\sqrt{C_M \cdot A}$	K_2
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,090	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$0,60 \cdot 10^{-1}$	
$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,145	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$0,83 \cdot 10^{-1}$	
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,215	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,275	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^6$
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,320	$6,69 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$	
$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,380	$7,38 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	
$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,450	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,505	$8,95 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	

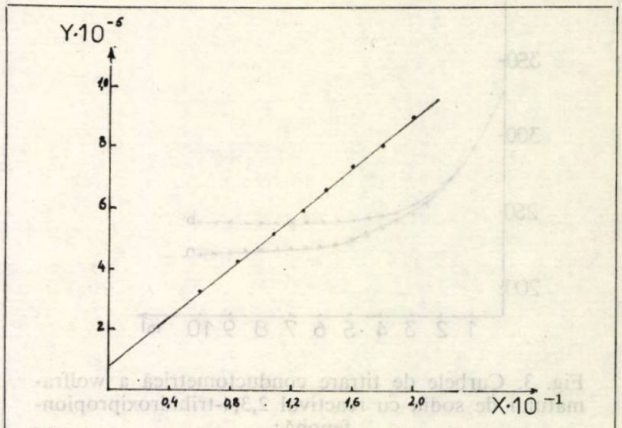


Fig. 2. Reprezentarea datelor pentru determinarea constantei K_2 a complexului wolfram—2,3,4-trihidroxipropionfenonă: $X = 2\sqrt{C_M A}$; $Y = C_L\sqrt{C_M/A}$.

domeniu, lucrînd cu o concentrație de wolframat de sodiu 10^{-2}M, absorbția optică este direct proporțională cu concentrația în reactiv.

2. Studiul conductometric al formării complexului wolframului hexavalent cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă

Metoda conductometrică poate fi folosită la studiul formării complecșilor în soluție [6].

Dacă se consideră echilibrul:

$$M + nL \rightleftarrows ML_n \quad (6)$$

și se notează cu A conductibilitatea, se obțin relațiile:

$$A = k_0[M] + k_n[ML_n] \quad (7)$$

$$A_0 = k_0([M] + [ML_n]) = k_0 C_M \quad (8)$$

$$A_n = k_n C_M \quad (9)$$

unde:

k_0 este coeficientul pentru ionul metalic necomplexat;
k_n — coeficientul pentru complexul ML_n;
A_0 — conductibilitatea unei soluții în care întregul metal este liber;
A_n — conductibilitatea unei soluții în care întregul metal este complexat.

În general, $A_0 > A_n$ și scade odată cu creșterea cantității de ligand, dacă sarcina complexului care se formează rămîne constantă. Acest tip de reacții are loc între ionii WO_4^{2-} și reactivii polifenolici, care conțin două grupări hidroxilice învecinate. Din combinarea relațiilor (7) — (9) rezultă:

$$A_0 - A = (k_0 - k_n)[ML_n] \quad (10)$$

$$A - A_n = (k_0 - k_n)[M] \quad (11)$$

Constanta de echilibru pentru reacția (6) este:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (12)$$

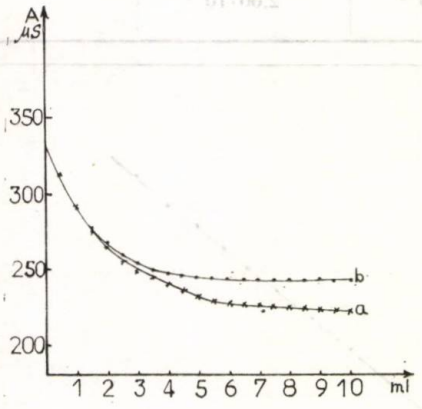


Fig. 3. Curbele de titrare conductometrică a wolframatului de sodiu cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă:
a — 50 ml soluție, Na_2WO_4, 1,25 mM titrați cu o soluție echimoleculară de Na_2WO_4 ce conține 45 mM 2,3,4-trihidroxipropionfenonă și 20% alcool etilic; *b* — curba corectată.

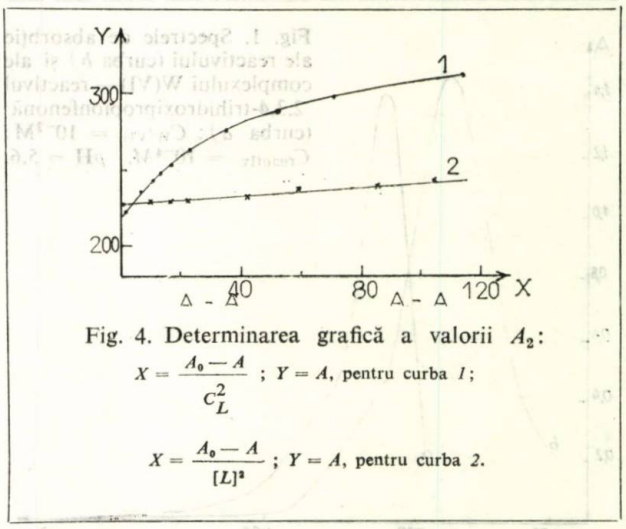


Fig. 4. Determinarea grafică a valorii A_2:
$X = \frac{A_0 - A}{C_L^2}$; $Y = A$, pentru curba *1*;
$X = \frac{A_0 - A}{[L]^2}$; $Y = A$, pentru curba *2*.

sau:

$$K_n = \frac{A_0 - A}{(A - A_n)[L]^n} \quad (13)$$

relația (13) poate fi scrisă:

$$A = A_n + \frac{A_0 - A}{K_n[L]^n} \quad (14)$$

$$A = f\left(\frac{A_0 - A}{[L]^n}\right) \quad (15)$$

Transformarea liniară a ecuației (15) la C_M constant, face posibilă stabilirea grafică a valorilor necunoscute K_n și A_n, cunoscînd A_0, A și concentrația ligandului $[L]$ la echilibru. Aproximația $C_{L\,\text{total}} \simeq [L]_{\text{echilibru}}$ se poate introduce în (15), obținîndu-se valoarea aproximativă a lui A_n:

$$[L]_{\text{ech.}} = C_L - n[ML_n] \quad (16$$

$$[L]_{\text{ech.}} = C_L - \frac{A_0 - A}{k_0 - k_n} \cdot n \quad (17)$$

$$A_0 - A_n = C_M(k_0 - k_n)$$

$$[L]_{\text{ech.}} = C_L - \frac{n(A_0 - A)}{(A_0 - A_n)/C_M}$$

$$[L]_{\text{ech.}} = C_L - \frac{n(A_0 - A)\,C_M}{A_0 - A_n} \quad (18)$$

Valoarea lui A_n se folosește pentru expresia (18), de unde se calculează $[L]_{\text{ech.}}$. Această concentrație $[L]_{\text{ech.}}$ se folosește pentru funcția (15), în scopul obținerii de rezultate cît mai exacte.

Prin logaritmarea ecuației (12) și ținînd cont de ecuațiile (10) și (11) se obține:

$$\log K_n + n \log [L] = \log \frac{A_0 - A}{A - A_n} \quad (19)$$

Valoarea lui K_n se stabilește din ecuația (19), reprezentînd grafic:

$$\log \frac{A_0 - A}{A - A_n} = f(\log [L]).$$

Notînd $(A_0 - A)/(A - A_n) = D$, se obține:

$$\log D = f(\log [L]) \quad (20)$$

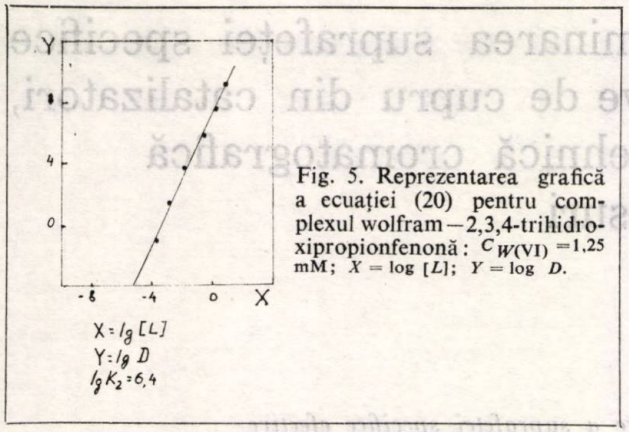


Fig. 5. Reprezentarea grafică a ecuației (20) pentru complexul wolfram—2,3,4-trihidroxipropionfenonă: $C_{W(VI)} = 1{,}25$ mM; $X = \log [L]$; $Y = \log D$.

Funcția (20) este liniară și:

$$\frac{\Delta \log D}{\Delta \log [L]} = n$$

Tangenta la direcție la ecuația (20) și liniaritatea ecuației (15) indică alegerea corectă a indicelui n pentru relația (15) și existența unui singur echilibru în soluție.

Determinările s-au efectuat la un conductometru Radelkis OK-102.

În determinări s-a folosit:

— wolframat de sodiu, de concentrație 1,25 mM;
— reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă, de concetrație 45 mM;
— apă bidistilată.

Titrările s-au efectuat într-o celulă de titrare, prevăzută cu agitator magnetic.

Pentru determinarea conductibilității, se iau 50 ml Na_2WO_4, de concentrație 1,25 mM, în celula de titrare. Soluția de titrare este formată dintr-o cantitate echivalentă de wolframat de sodiu, la care se adaugă 2,3,4-trihidroxipropionfenonă, de concentrație 45 mM. Prin adăugarea de reactiv, scade conductibilitatea soluției de wolframat. Curbele de titrare conductometrică a wolframatului de sodiu cu reactivul 2,3,4-trihidroxipropionfenonă sînt prezentate în figura 3. Deoarece reactivul nu este solubil în apă, s-a adăugat alcool etilic. Soluția de reactiv de concentrație 45 mM conține 20% alcool etilic. Alcoolul etilic adăugat face ca valoarea conductibilității să fie mai mică. Pentru a obține curba reală, s-a efectuat o a doua titrare a aceleiași cantități de wolframat (50 ml, de concentrație 1,25 mM), cu o soluție de wolframat de concentrație echivalentă, care conține alcool etilic, dar nu conține reactiv. Scăderile de conductibilitate datorită alcoolului etilic s-au adăugat la valorile citite pentru curba *a* din figura 3, obținîndu-se curba *b*.

Din figura 3, rezultă valoarea $A_0 = 335$ μS și valoarea aproximativă a lui $A_n = 244$ μS. Funcția (15) devine liniară, pentru valoarea $n = 2$. Reprezentînd această funcție și aproximînd $C_L = [L]$, se obține o valoare aproximativă a lui $A_2 = 220$ μS. Cu această valoare a lui A_2 se calculează concentrația ligandului la echilibru $[L]$, conform ecuației (18). Reprezentarea funcției (15) pentru $[L]$ calculat dă $A_2 = 228$ μS. Cu acest A_2 găsit din reprezentarea grafică se calculează din nou concentrația ligandului, conform ecuației (18), și se face reprezentarea grafică a funcției (20).

În figura 4, sînt reprezentate datele pentru determinarea grafică a valorii A_2 conform ecuației (15).

În figura 5, sînt reprezentate datele pentru determinarea grafică a constantei de stabilitate K_2, conform ecuației (20). Din această figură se observă că: $\Delta \log D / \Delta \log [L] = 2$, ceea ce demonstrează că valoarea lui n a fost aleasă corect în ecuația (15).

Din figura 5 rezultă valoarea $\log K_2 = 6{,}4$.

Bibliografie

1
2. BUSEV, A. I. și SOKOLOV, T. S., Zh. Anal. Khim., **23**, 1968, p. 1 348.
3. VRCHLABSKY, M. și SOMMER, J., Talanta, **15**, 1968, p. 887.
4. HORAK, J. și OKAC, A., Colln. Czech. Chem. Comm. **29**, 1964, p. 188.
5. PASHCENKO, E. N. și MALȚEV, V. F., Zavod. Lab., **34**, 1968, p. 12.
. DUMITRESCU, V. și DUMITRESCU, N. Buletinul Inst. Pol. București, Seria Chimie-Metalurgie, nr. 7, 1983, p, 72.
6. BARTUSEK, M. Scripta, Fac. Sci. Nat., Univ. Purkyn. Brunensis, Chem., **1**, 1972, p. 1.

Intrat în redacție: 27. I. 1983

recenzii

W. R. A. VAUCK și H. A. MÜLLER: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. **Operațiile de bază ale tehnologiei chimice.** VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie Leipzig, 1982, 773 p.

Cartea este recomandată de autori ca un manual de perfecționare pentru școlile superioare și de specialitate de chimie.

Operațiile de bază mecanice, electrice, magnetice și termice ale mărunțirii, separării și purificării materialelor sînt elementele conducerii tehnologice ale proceselor chimice.

Întrebuințarea chimico-tehnologică a acestor elemente în practică și succesiunea lor în procesele tehnologice complicate necesită cunoașterea transformărilor de energie, impuls și materiale, ca și alcătuirea aparaturii. Fotografiile aparatelor și schițele de principiu sînt prezentate ca o ilustrare a datelor experimentale corespunzătoare. Cei care doresc să calculeze, să proiecteze, să planifice, să construiască și să utilizeze practic diverse sisteme tehnologice la instalațiile chimice trebuie să se ocupe de procesele tehnologice, în cele mai importante operații de bază și în aparatura respectivă, înainte de a putea stăpîni tehnologia completă.

Manualul furnizează teoriile fundamentale și soluțiile de aparatură de principiu a operațiilor de bază ale tehnologiilor chimice, celor care studiază în universități, școli superioare și de specializare, pentru a se putea familiariza cu tehnologiile chimice. Pentru cei care lucrează direct în practica tehnologică: ingineri tehnologi, chimiști tehnologi, fizicieni, operatori etc., lucrarea poate servi ca sursă bogată de informații, în cele mai diverse probleme.

Cartea se află la cea de-a 6-a ediție și reeditarea ei vine să confirme necesitatea apariției unor astfel de cărți de specialitate concrete și apropiate de practică și nu exclusiv teoretice. În comparație cu ediția anterioară, autorii au adus o serie de modificări, printre care menționăm: folosirea consecventă a unităților SI, utilizarea nomenclaturii IUPAC, corespunzătoare stadiului internațional al datei la care a apărut ediția, actualizarea exemplificării la stadiul și tendințele actuale ale tehnicii în domeniul tehnologic, extinderea bibliografiei pînă în anul 1981.

Prin întreaga contribuție pe care și-o aduce la facilitarea însușirii principiilor tehnologiei chimice, cartea va deveni, cu siguranță, un adevărat colaborator, în teorie și practică, al celor care activează în acest domeniu.

IULIA CONTINEANU

ILEANA LUCACI
CONSTANȚA STRUSIEVICI
SABIN STOICOVICIU

Determinarea suprafeței specifice efective de cupru din catalizatori, prin tehnică cromatografică în pulsuri

C.Z.: 66.097.3: 546.56:543.544

Se prezintă o metodă de determinare a suprafeței specifice efective de cupru din catalizatori, prin descompunerea chemosorbtivă, la 25—40°C, a protoxidului de azot (N_2O), folosind tehnica cromatografiei în pulsuri.

A method for the determination of specific copper surface area in catalysts by the chemisorptive decomposition of nitrous oxide (N_2O), at 25—40°C, using the chromatographic technique in pulses, is presented.

Излагается метод определения эффективной удельной поверхности меди в катализаторах путем хемосорбционного разложения при 25—40°С закиси азота (N_2O) с помощью хроматографии в пульсах.

Suprafața specifică este un parametru foarte important, care caracterizează comportarea adsorbtivă a unei substanțe solide active. Eficiența catalizatorilor eterogeni este determinată de mărimea suprafeței specifice, accesibile moleculelor reactante în condițiile industriale date. Suprafața specifică totală, care include suprafața externă și cea internă a porilor prin care pot trece moleculele adsorbatului se evaluează din date de adsorbție fizică a unor gaze inerte ca N_2, Ar, Kr. Mărimea acelei părți din suprafață care are proprietăți deosebite, mărimea suprafeței specifice active, cum ar fi suprafața constituentului metalic suportat într-un catalizator oxidic, poate fi determinată din măsurători de chemosorbție selectivă. Atît adsorbția fizică, cît și chemosorbția sînt puse în evidență prin două tipuri de metode: statice, (volumetrice, gravimetrice etc.) și dinamice [1]. Dintre metodele dinamice, tehnica cromatografică [2] a fost descrisă, printre primii, de Nelsen și Eggertsen [3, 4], pentru măsurători de adsorbție în flux continuu, la determinarea suprafeței specifice totale din adsorbția fizică a azotului, la —196°C. Gruber [5, 6] a elaborat o metodă cromatografică în pulsuri, pentru măsurarea chemosorbției selective și prin aceasta, a mărimii suprafeței specifice efective a metalului din catalizatori multicomponenți, la determinarea suprafeței de platină din catalizatori pe suport de oxid de aluminiu, din chemosorbția monoxidului de carbon, la 25°C, gaz purtător fiind heliu. Buianova [7] a aplicat metoda cromatografică în pulsuri la măsurarea chemosorbției selective a oxigenului, la 25°C, în curent de heliu, pe nichel metalic.

În ceea ce privește determinarea suprafeței de cupru metalic din catalizatori, aceasta s-a realizat prin măsurarea chemosorbției selective a monoxidului de carbon, la 25°C, pe instalație volumetrică [8], a chemosorbției oxigenului, la —136°C, tot prin metodă volumetrică [9], sau la —78°C, pe instalație cromatografică [10, 11]. Suprafața de cupru metalic s-a determinat, de asemenea, prin dozarea azotului eliberat din descompunerea chemosorbtivă a protoxidului de azot, utilizînd instalații volumetrice [12—15] sau cromatografice [16, 17].

Partea experimentală

La elaborarea metodei s-au utilizat indicațiile date de Dvorak și Pasek [16], care au aplicat tehnica cromatografică în pulsuri la determinarea suprafeței specifice a cuprului, din interacțiunea acestuia din urmă cu protoxidul de azot, conform ecuației:

$$N_2O\ (g) \xrightarrow{Cu^\circ} N_2(g) + O\ (ads) \qquad (1)$$

Azotul rezultat din reacția (1), după separarea lui de protoxidul nereacționat, se dozează, cu ajutorul unui detector de conductibilitate termică (catarometru). Din cantitatea de azot, se calculează suprafața specifică a cuprului, conform datelor lui Osinga [13], după care, la 0,176 ml de azot corespunde o suprafață de 1 m² de cupru.

Aparatura construită după schema din figura 1, se deosebește de cea folosită de Dvorak și Pasek, atît prin materialul din care a fost executată (metal în loc de sticlă), cît și prin dimensiuni. Reactorul (*1*) constă dintr-un tub inox (lungime 250 mm, diametrul interior 2,2 mm), în formă de „U", pipeta dozatoare (*4*) este de 0,5 ml, fiind cuplată la robinetul cu șase căi (*3*). Separarea gazelor, înainte de intrarea în catarometru (*7*) se face pe coloana (*2*) umplută cu Porapak-Q. La alimentarea (*10*) catarometrului (tip 13—002 GOW—MAC cu 4 filamente de W—Re(WX)) s-a folosit curent stabilizat de 3,9 V, 100 mA, în

Dr. chim. ILEANA LUCACI și dr. chim. CONSTANȚA STRUSIEVICI, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.
Fiz. SABIN STOICOVICIU, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară — Cluj-Napoca.

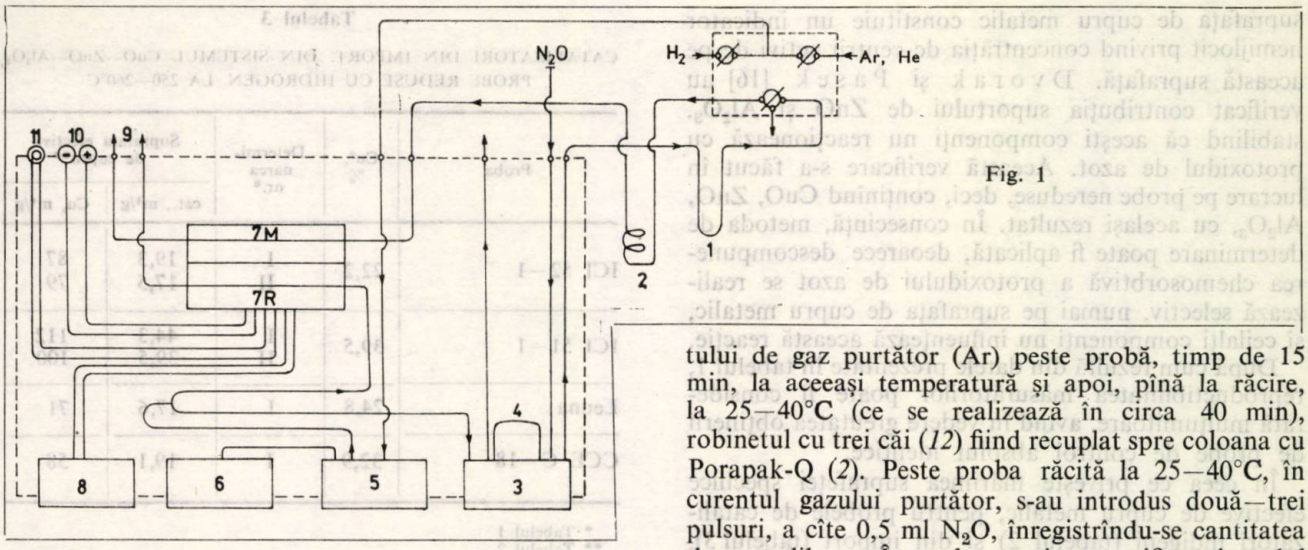


Fig. 1

gaz purtător He, respectiv 3V, 75 mA, în gaz purtător Ar. Catarometrul a fost cuplat (*11*) la un înregistrator K 100 (Zeiss-Jena, R.D.G.), cu scala de 50, respectiv 100 mV. Potențiometrul (*8*) servește la echilibrarea electrică a punții formate de cele 4 filamente WX (fig. 2).

În reactorul (*1*) s-a introdus proba de catalizator, în cantitate de 100 mg, cu granulația de 0,200—0,315 mm. Curentul de gaz purtător, argon, s-a fixat cu ajutorul regulatorului de presiune (*5*) între 1,5—2,0 at, citită la manometrul (*6*), care corespunde unui debit de 30—40 ml Ar/min, verificat cu un debitmetru cu soluție de săpun, la ieșirea (*9*) din catarometru (*7*). Pentru etalonare s-a introdus în sistem un puls de azot cu ajutorul pipetei (*4*). Mărimea picului trasat pe hîrtia de înregistrare, reprezintă 0,5 ml de azot. Testarea separării coloanei de Porapak-Q (*2*) se face introducînd un puls de protoxid de azot purificat; în cazul unei separări corecte, înregistratorul nu trebuie să dea răspuns la poziția azotului. În continuare, peste proba din reactor (*1*) s-a trecut hidrogen cu un debit de circa 40 ml/min, reglat în același mod ca și gazul purtător. Pentru a nu satura coloana de Porapak-Q (*2*) cu vapori de apă, care rezultă din reacția de reducere a oxidului de cupru, vaporii au fost scoși din sistem, printr-un robinet cu trei căi (*12*). Reducerea cu hidrogen s-a realizat prin încălzire pînă la circa 260°C, în 30 min, cu palier la 250—260°C, 1 h și 15 min, după care s-a evacuat hidrogenul din sistem, prin trecerea curentului de gaz purtător (Ar) peste probă, timp de 15 min, la aceeași temperatură și apoi, pînă la răcire, la 25—40°C (ce se realizează în circa 40 min), robinetul cu trei căi (*12*) fiind recuplat spre coloana cu Porapak-Q (*2*). Peste proba răcită la 25—40°C, în curentul gazului purtător, s-au introdus două—trei pulsuri, a cîte 0,5 ml N_2O, înregistrîndu-se cantitatea de azot eliberat. În unele cazuri, s-a verificat și gradul de reducere a probelor, prin titrare cu pulsuri de oxigen la 40 și la 260°C, după testarea suprafeței de cupru redus cu protoxid de azot.

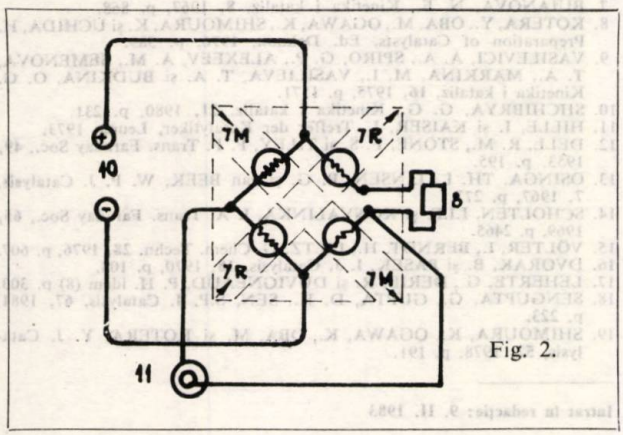


Fig. 2.

Rezultate și discuții

Măsurătorile s-au efectuat pe probe de catalizatori din sistemul conținînd CuO 28—50%, ZnO 26—43%, Al_2O_3 14—16%, de la conversia monoxidului de carbon la joasă temperatură (CJT), și de la sinteza metanolului, după reducerea lor cu hidrogen, deci formarea suprafeței de cupru metalic pe suportul oxidic de zinc și de aluminiu, oxizi care nu se reduc în condițiile date. În acest sistem, gradul de descompunere chemosorbtivă a protoxidului de azot pe

Tabelul 1

CATALIZATORI DIN SISTEMUL CuO—ZnO—Al_2O_3, PROBE REDUSE CU HIDROGEN, LA 250—260°C

Proba	Cu°, %	Determinarea nr*	Suprafața efectivă de cupru	
			cat., m^2/g	Cu, m^2/g
A	25,4	I	16,2	63,6
		II	18,1	71,1
		III	16,2	63,6
A	25,4	I	19,9	78,2
		II	15,9	62,5
		III	17,6	69,1
B	24,6	I	25,7	104,6
		II	28,6	116,4
		III	26,2	106,6
B	24,6	I	26,7	108,6
		II	22,2	90,3
		III	20,4	83,0
C	25,5	I	24,2	94,8
		II	27,7	108,5
		III	16,8	65,8
C	25,5	I	23,8	93,2
		II	19,9	77,9
		III	13,6	53,3

* Pe aceeași probă, după o nouă reducere cu hidrogen.

suprafaţa de cupru metalic constituie un indicator nemijlocit privind concentraţia de centrii activi de pe această suprafaţă. D v o r a k şi P a s e k [16] au verificat contribuţia suportului de ZnO şi Al_2O_3, stabilind că aceşti componenţi nu reacţionează cu protoxidul de azot. Această verificare s-a făcut în lucrare pe probe nereduse, deci, conţinînd CuO, ZnO, Al_2O_3, cu acelaşi rezultat. În consecinţă, metoda de determinare poate fi aplicată, deoarece descompunerea chemosorbtivă a protoxidului de azot se realizează selectiv, numai pe suprafaţa de cupru metalic, şi ceilalţi componenţi nu influenţează această reacţie.

După cum rezultă din datele prezentate în tabelul 1, reproductibilitatea măsurătorilor poate fi considerată mulţumitoare, avînd în vedere greutatea obţinerii de probe de control absolut identice.

În ceea ce priveşte mărimea suprafeţei specifice efective de cupru metalic, pentru probele de catalizatori indigeni (tabelul 2) şi din import (tabelul 3), prin metoda propusă, s-au obţinut valori, ca ordin de mărime, comparabile cu cele din literatură, determinate prin alte metode, pentru catalizatori cu compoziţie similară (tabelul 4).

Tabelul 2

CATALIZATORI DIN SISTEMUL CuO—ZnO—Al_2O_3, PROBE REDUSE CU HIDROGEN, LA 250—260°C

Proba	Cu°, %	Determinarea nr.*	Suprafaţa efectivă de cupru**	
			cat., m²/g	Cu, m²/g
A	25,4	I	18,1	71
		II	17,0	67
B	24,6	I	26,0	106
		II	25,3	103
C	25,5	I	24,0	94
		II	23,7	93
D	24,3	I	25,2	104
		II	23,3	96
E	22,9	I	18,8	82
		II	17,2	75

* Tabelul 1
** Valoare medie

Concluzii

Metoda prezentată, simplă şi operativă, poate fi aplicată la determinarea suprafeţei de cupru metalic din sistemul Cu—ZnO—Al_2O_3 sau din alte sisteme, care conţin cupru metalic, cu condiţia ca celelalte faze componente ale acestora să nu contribuie la descompunerea chemosorbtivă a protoxidului de azot.

Bibliografie

1. GREGG, S. L. şi SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London New York, 1967, p. 310.
2. BUIANOVA, N. E., Kinetika i kataliz, 6, 1965, p. 1085.
3. NELSEN, F. M. şi EGGERTSEN, F. T. Analytical Chemistry, 30, 1958, p. 1387.
4. STOCH, R. Analytical Chemistry, 33, 1961, p. 966.
5. GRUBER, H. L., Analytical Chemistry, 34, 1962, p. 1828.
6. DORLING, T. A. şi MOSS, R. L., J. Catalysis, 5, 1966, p. 111.

Tabelul 3

CATALIZATORI DIN IMPORT, DIN SISTEMUL CuO—ZnO—Al_2O_3, PROBE REDUSE CU HIDROGEN, LA 250—260°C

Proba	Cu°, %	Determinarea nr.*	Suprafaţa efectivă de cupru**	
			cat., m²/g	Cu, m²/g
ICI 52—1	22,2	I	19,3	87
		II	17,5	79
ICI 51—1	39,5	I	44,3	112
		II	39,5	100
Leuna	24,8	I	17,6	71
CCE C—18	32,9	I	19,1	58

* Tabelul 1
** Tabelul 2

Tabelul 4

CATALIZATORI CONŢINÎND CUPRU METALIC PE DIFERITE SUPORTURI

Compoziţia probei	Condiţii de reducere, °C	Suprafaţa efectivă de cupru, Cu, m²/g	Bibliografie
36,8% Cu° pe MgO	200, H_2	57,5*	[14]
33,8% Cu° pe $ZnO—Al_2O_3$	180, $H_2 + N_2$	47,0* 45,8**	[18]
33,8% Cu° pe $ZnO—Al_2O_3$	230, $H_2 + N_2$	44,0* 45,8**	[18]
15,8% Cu° 76,8% ZnO 3,2% Al_2O_3	300, H_2 + CO	94,6**	[19]
32,8% Cu° 48,9% ZnO 3,3% Al_2O_3	300, H_2 + CO	57,6**	[19]
48,5%Cu° 36,0% ZnO 3,2% Al_2O_3	300, H_2 + CO	77,0**	[19]

* Din descompunerea chemosorbtivă a N_2O la 25°C (volumetric)
** Din chemosorbţia CO la 25°C (volumetric)

7. BUIANOVA, N. E., Kinetika i kataliz, 8, 1967, p. 868.
8. KOTERA, Y., OBA, M., OGAWA, K., SHIMOURA, K. şi UCHIDA, H. Preparation of Catalysts, Ed. Delmon, 1976, p. 589.
9. VASILEVICI, A. A., SPIRO, G. P., ALEXEEV, A. M., SEMENOVA, T. A., MARKINA, M. I., VASILIEVA, T. A. şi BUDKINA, O. G. Kinetika i kataliz, 16, 1975, p. 1571.
10. SHCHIBRYA, G. G., Kinetika i kataliz, 21, 1980, p. 231.
11. HILLE, I. şi KAISER, L. Treffer der Katalytiker, Leuna, 1973.
12. DELL, R. M., STONE, F. S. şi TILEY, P. F. Trans. Faraday Soc., 49, 1953, p. 195.
13. OSINGA, TH. I., LINSEN, B. G. şi van BEEK, W. P. J. Catalysis, 7, 1967, p. 277.
14. SCHOLTEN, I.I.F. şi KONVALINKA, I. A. Trans. Faraday Soc., 65, 1969, p. 2465.
15. VÖLTER, I., BERNDT, H., LIETZ, G. Chem. Techn. 28, 1976, p. 607.
16. DVORAK, B. şi PASEK, I. J. Catalysis, 18, 1970, p. 108.
17. LEHERTE, G., DERIE, R. şi DUVIGNEAUD, P. H. idem (8) p. 303.
18. SENGUPTA, G., GUPTA, D. K., SEN, S.P. J. Catalysis, 67, 1981, p. 223.
19. SHIMOURA, K., OGAWA, K., OBA, M. şi KOTERA, Y. J. Catalysis, 52, 1978, p. 191.

Intrat în redacţie: 9. II. 1983

LIVIA MARTONY
ANA NIMARĂ

Determinarea polarografică a molibdenului (VI)

C.Z.: 543.257.1: 546.776

În lucrare, se propune o metodă polarografică pentru determinarea molibdenului în îngrășăminte, plante și sol. În electrolit suport 1M ($HClO_4 + NaClO_4$), Mo(VI) dă o treaptă catodică reversibilă cu $E_{1/2} = -0{,}29$ V (ESC). S-a stabilit, de asemenea, că valoarea curentului de difuziune nu este influențată de pH în intervalele de concentrație studiate. Metoda se poate utiliza pentru determinarea Mo, între 0,05 și 10 p.p.m., cu o eroare relativă de ±2%.

A polarographic method for the determination of molybdenum in fertilizers, plants and soils is presented. In the supporting electrolyte 1M ($HClO_4 + NaClO_4$), Mo(VI) gives a reversible cathodic wave at $E_{1/2} = -0.29$ V (SCE). There is also established that the value of diffusion current does not depend on pH in the studied concentration range. The method can be used for the determination of 0.05—10 p.p.m. Mo, with a relative error of ±2%.

В работе предлагается полярографический метод определения молибдена в удобрениях, растениях и почве. В электролите носителе I M ($HClO_4+NaClO_4$) Mo(VI) проявляет обратимую катодную ступень с $E_{1/2} = 0{,}29$ в (ESC). Было также установлено, что величина диффузионного тока не зависит от pH в изученном интервале концентрации. Метод может применятся для определения Mo в области 0,05—10 п.п.м. с относительной погрешностью ±2%.

Importanța biologică și industrială a molibdenului a determinat inițierea unei serii de cercetări în domeniul chimiei analitice privind acest element.

Metodele polarografice pentru determinarea molibdenului sînt mult studiate. În soluții alcaline, anionul MoO_4^{2-} nu se reduce polarografic; în soluții acide, se formează diferiți acizi polimolibdenici, care se reduc la electrodul picător de mercur, de obicei în două trepte:

$$Mo(VI) \rightarrow Mo(V) \rightleftarrows Mo(III)$$

potențialele de semitreaptă fiind dependente de *p*H [1]. În electrolit suport $HClO_4$, de *p*H = 1,2, Mo(VI) se reduce la $E_{1/2} = -0{,}32$ V și $-0{,}57$ V (ESC) [2]. În $NaClO_4$ 0,1—1 M, Mo(VI) nu se reduce polarografic. În electrolit suport acid acetic și EDTA, Mo(VI) dă o treaptă de reducere la $-0{,}7$ V (ESC), care, însă, își modifică înălțimea, în timp [3]. În acid citric și citrat de sodiu 1M, nu se obțin trepte concludente [4]. Unele lucrări recomandă, pentru determinarea molibdenului din îngrășăminte și plante, folosirea unui electrolit suport 0,1 M acid mandelic + 0,25 M Na_2SO_4 + 0,2 M $KClO_3$, [5]. Încercările de a lucra cu aceste metode din literatură nu au condus la rezultate reproductibile.

Ing. LIVIA MARTONY și dr. ing. ANA NIMARĂ, Centrul de Chimie — Timișoara.

În această lucrare, se prezintă o metodă polarografică pentru determinarea molibdenului în domeniul de concentrație 0,1—10 p.p.m., în electrolit suport (0,5 M $HClO_4$ + 0,5 M $NaClO_4$). Metoda s-a folosit la determinarea molibdenului din îngrășăminte cu microelemente, din plante și din sol.

Partea experimentală

Reactivi. Soluția de molibden pentru trasarea curbei-etalon s-a obținut din molibdat de amoniu p.a.

Pentru obținerea electrolitului suport s-au utilizat $HClO_4$ și $NaClO_4$, de puritate Merck.

Aparate. S-a utilizat un polarograf Radiometer PO4, cu electrod saturat de calomel, ca electrod de referință. Caracteristicile capilarei electrodului picător de mercur măsurate în electrolit suport 1 M $HClO_4$ + + $NaClO_4$, circuit deschis, la $h_{Hg} = 50$ cm, au fost $m = 2{,}08$ mgs^{-1} și $t_p = 3$ s.

Procedeul folosit. Trasarea curbelor-etalon s-a făcut prin măsurarea unui volum cunoscut din soluția de bază de Mo(VI), care s-a diluat la balon cotat de 25 ml cu apă și electrolit suport, astfel încît concentrația finală să fie de 0,5 M $HClO_4$ + 0,5 M $NaClO_4$.

Pregătirea probei de analizat s-a făcut astfel:

Îngrășăminte cu microelemente. 1 g probă de îngrășămînt s-a agitat 1/2 h cu 100 ml apă. O cotă-parte din această soluție s-a adus la balon cotat de 25 ml cu electrolit suport.

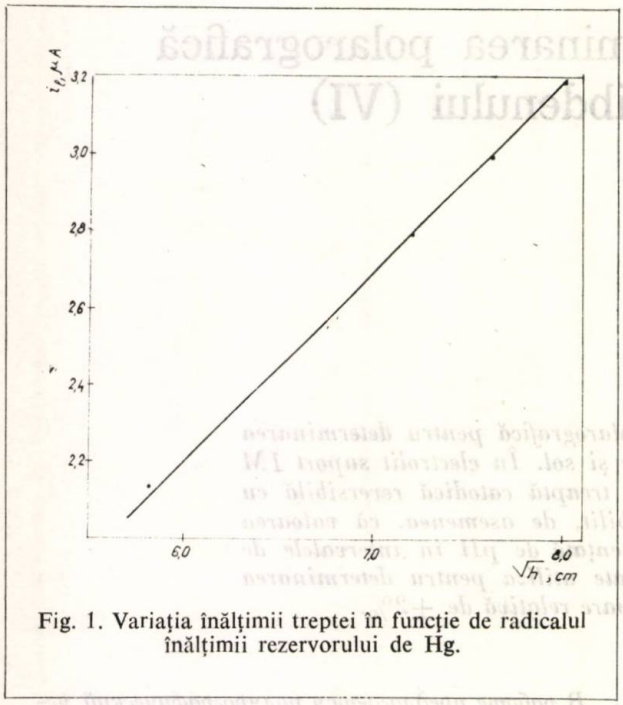


Fig. 1. Variația înălțimii treptei în funcție de radicalul înălțimii rezervorului de Hg.

Plante. Probele de plante uscate s-au calcinat 16 h la 450°C. Reziduul s-a mineralizat cu HCl 1:1 și apoi s-a evaporat la sec, după care s-a reluat cu electrolit suport și s-a adus la balon cotat de 25 ml.

Sol. 1 g probă de sol uscat, tratat cu îngrășământ ce conține molibden, s-a extras cu 5 ml $MgCl_2$ 1 M, la pH = 7. Soluția extrasă s-a filtrat și s-a evaporat la sec, apoi s-a reluat cu electrolit suport și s-a completat la balon cotat de 25 ml.

Rezultate și discuții

În scopul stabilirii naturii curentului care guvernează procesul de reducere a Mo(VI) în electrolit suport $HClO_4 + NaClO_4$, s-a determinat influența înălțimii rezervorului de mercur asupra curentului-limită. Rezultatele sînt prezentate în figura 1.

Rezultă o bună proporționalitate între I_1 și $\sqrt{h}$, deci curentul este controlat de difuziune.

Determinarea potențialului de semitreaptă și a numărului de electroni care participă în procesul de reducere se prezintă în figura 2.

Din analiza logaritmică a treptei de reducere polarografică a Mo(VI), în electrolit suport (0,5 M $HClO_4$ + + 0,5 M $NaClO_4$), pH = 0,45, se obține $E_1/_2$ = = −0,29 V (ESC) și n = 1 e.

Influența concentrației ionilor de hidrogen asupra reducerii polarografice a molibdenului s-a urmărit la concentrație de 1 M ($HClO_4 + NaClO_4$), în intervalul de pH = 0,3—0,65, și la concentrație de 0,1 M ($HClO_4 + NaClO_4$), în intervalul de pH = 1,35—1,90. În primul interval de pH, $E_1/_2$ se deplasează spre valori negative, odată cu creșterea pH-lui, numărul ionilor de hidrogen implicați în procesul de reducere fiind Z = 2; rezultă că în mediu acid au loc echilibre de formare a acizilor polimolibdenici. În al doilea interval de pH, (1,35—1,90), $E_1/_2$ nu se modifică cu creșterea pH, deci ionii de hidrogen nu participă în reacția de electrod. Curentul de difuziune, în ambele intervale de pH, nu variază cu creșterea pH.

Tabelul 1

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A MOLIBDENULUI

Proba	Mo luat, p.p.m.	Mo găsit, p.p.m.	Eroare relativă, %
1	2,00	1,95	−2,5
2	2,50	2,55	+2,0
3	3,50	3,55	+1,4
4	3,70	3,80	+2,6
5	4,50	4,52	+0,4
6	5,80	5,90	+1,7

Variația curentului de difuziune (I_d) în funcție de concentrația molibdenului, pentru două intervale de concentrații, 0,1—1 și 1—10 p.p.m., se prezintă în figura 3, de unde se constată că există o bună proporționalitate între I_d și concentrația molibdenului, pentru ambele domenii de concentrație, deci metoda poate fi folosită pentru determinarea cantitativă a molibdenului.

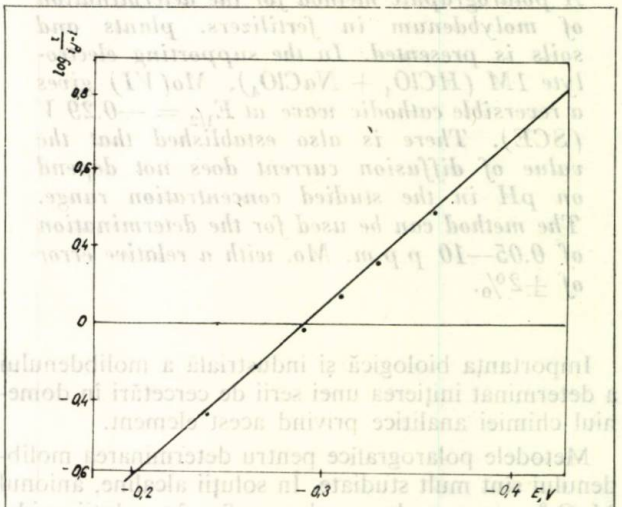


Fig. 2. Determinarea numărului de electroni implicați în procesul de reducere a Mo(VI).

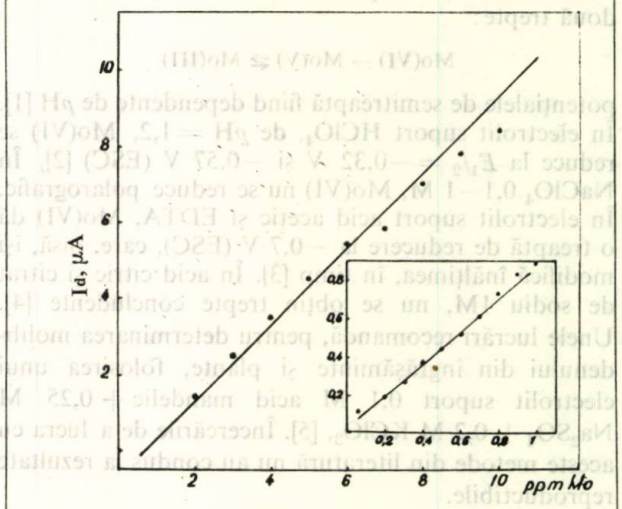


Fig. 3. Variația înălțimii treptei, în funcție de concentrația Mo(VI).

Verificarea metodei de analiză s-a făcut pe amestecuri sintetice, la diferite concentrații de molibden. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1, de unde rezultă că eroarea determinărilor variază între 0,5 și 2,5%.

Metoda s-a utilizat la determinarea molibdenului din îngrășăminte, plante și sol. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE MOLIBDEN DIN ÎNGRĂȘĂMINTE, PLANTE ȘI SOL

Proba analizată	Valoarea medie găsită
NPK + Mo, % Mo/100 g NPK	0,0457±0,002
Plante : ovăz p.p.m./g substanță uscată : soia p.p.m./g substanță uscată	1,57±0,001 0,63±0,002
Sol: cernoziom, p.p.m./g substanță uscată	3,15±0,02

Studii de interferență

Pentru verificarea metodei propuse, s-a făcut o serie de determinări pe amestecuri sintetice. La o probă de molibden, s-au adăugat cantități cunoscute de ioni metalici, în concentrații asemănătoare cu cele prezente în îngrășăminte, plante și sol, și s-a determinat conținutul în molibden. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Din tabel rezultă că, în domeniile de concentrație studiate, ionii străini prezenți în amestec alături de molibden nu interferă în determinarea acestuia.

Tabelul 3

STUDII DE INTERFERENȚĂ

Nr. crt.	Metal adăugat	Concentrație metal adăugat, p.p.m.	Mo luat, p.p.m.	Mo găsit mediu, p.p.m.	Diferență	Eroare, %
1	Fe(III	5,00 20,00	2,00 2,00	2,00 2,00	0 0	— —
2	Cu(II)	1,00 2,00	2,00 2,00	2,00 2,02	0 +0,02	— 1,25
3	Mn(II)	3,00 6,00	2,00 2,00	1,98 1,95	−0,02 −0,05	1,25 2,50
4	Zn(II)	1,00 2,00	2,00 2,00	1,98 1,98	−0,02 −0,02	1,25 1,25
5	Amestec: 5 p.p.m. Fe, 1 p.p.m. Cu, 1 p.p.m. Zn, 3 p.p.m. Mn	—	2,00	2,02	+0,02	1,25
6	Amestec: 20 p.p.m. Fe, 2 p.p.m. Cu, 2 p.p.m. Zn, 6 p.p.m. Mn	—	2,00	2,02	+0,02	1,25

Concluzii

Metoda polarografică propusă se poate folosi la determinarea molibdenului alături de Fe, Zn și Cu, în îngrășăminte cu microelemente, plante și sol. Rezultatele obținute arată o precizie satisfăcătoare. Metoda propusă este simplă, reproductibilă și se pretează la determinări în serie.

Bibliografie

1. PROSZT, J., Polarographie, Akademiai Kiado, Budapesta, 1967.
2. LAGRANGE P. și SCHWING, J. P., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 1844.
3. BOSSERMAN, P., SAWYER, D. T. și PAGE, A. C., Anal. Chem., **50**, nr. 9, 1978, p. 1300.
4. DAVLETCHIOVA, R. F., Biol. Nauki, **11**, 1978, p. 136.
5. LAPITSKAYA, S. K., și SIVIRIDENKO, V. G., Zh. Anal. Khim., **33**, nr. 8, 1978, p. 1583.

Intrat în redacție: 12.V.1981

recenzii

G. ADOLPHI și H. V. ADOLPHI: Grundzüge der Verfahrenstechnik für Chemiker, Okonomen und Ingenieure der chemischen Industrie. **Principii de tehnologie pentru chimiștii, economiștii și inginerii din industria chimică.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, 295 p.

Importanța științelor tehnologice pentru economia națională, ca bază importantă pentru creșterea productivității în industria prelucrătoare, a crescut puternic, în ultimii ani. De aceea, a devenit mai mare și cererea de chimiști și economiști specializați în acest domeniu.

Scopul acestei cărți, care tratează probleme ce aparțin domeniului chimiei este nu numai de a mijloci acumularea de cunoștințe ci și de a înlesni, prin exemplele alese, înțelegerea efectelor diferitelor procese. Chimistul cu experiență în chimia fizică poate să combine ecuațiile proceselor de transformare cu ecuațiile cineticii chimice pentru a le folosi la proiectarea reactoarelor.

Autorii prezintă inginerului de exploatare și inginerului industriei chimice cerințele pe care chimia fizică le ridică în construcția reactoarelor, pentru a putea colabora, în mod creator, la producerea lor industrială. Pe lîngă aceasta, cartea dă și o privire de ansamblu asupra modelării matematice a proceselor și permite studenților să înțeleagă modul de gîndire și de lucru a unui inginer tehnolog.

Cartea reprezintă a treia ediție, îmbunătățită față de edițiile anterioare, printre altele, și cu capitolele referitoare la transferul de căldură și la distilare.

IULIA CONTINEANU

VASILE ONIGA
VASILE PRĂVARIU
CORNEL DĂNILĂ

Influența condițiilor de margine asupra tensiunilor din plăcile cilindrice subțiri ale rezervoarelor metalice

C.Z.: 621.64

Se studiază starea perturbatoare de eforturi în cazul stării de membrană la îmbinările fund—manta pentru rezervoarele cilindrice verticale mari solicitate la încărcări simetrice, în raport cu axa lor, precum și efectul inelelor de întărire asupra mantalelor cilindrice la rezervoarele orizontale supuse la presiuni interioare uniforme. Se studiază unele aspecte ce nu sînt evidențiate în NID 1828—64 sau în prescripțiile C 4—78. Totodată, se fac cîteva considerații asupra capacelor de tipul suprafețelor de revoluție utilizate la rezervoare.

The work presents the state which is modifying efforts in the case of diaphragm state regarding the joints bottom-shell for the large, vertical, cylindrical tanks under symmetrical charging, in comparison with their axes and the effect of the reinforcement ring over cylindrical shells concerning the horizontal tanks subjected to an uniform inner pressure. Some aspects are studied that are not mentioned in NID 1828—64 or in the C 4—78 specifications. At the same time, some considerations are made on the covers of revolution surfaces type used for the tanks.

В работе изучается состояние, пертурбирующее усилия в случае мембранового состояния соединений дно-рубашка у больших вертикальных цилиндрических резервуаров, подвергнутых симметрическим по отношению к их оси нагрузкам, а также эффект укрепляющих колец на цилиндрические рубашки горизонтальных резервуаров, подвергнутых равномерным внутренним давлениям. Изучаются некоторые аспекты, непредусмотренные в NID 1828—64 или в предписаниях C 4—78. Одновременно рассматриаются крыши типа поверхности вращения, применяемые для резервуаров.

Dezvoltarea rapidă pe care a înregistrat-o tehnica lichefierii gazelor, la începutul secolului al XX-lea, a creat problema depozitării și a transportului gazelor lichefiate.

Producerea gazelor lichefiate în România a început în anul 1930.

Mijloacele de depozitare rezultate ca urmare a rezolvării problemei astfel create au fost și sînt foarte diverse.

În funcție de natura materialului din care sînt confecționate acestea pot fi:

— metalice;
— din beton armat precomprimat;
— din materiale plastice armate;
— speciale (în pămînt înghețat, în caverne formate în strate salifere, în strate argiloase etc.).

În funcție de amplasamentul lor față de suprafața terenului, mijloacele de depozitare pot fi:

— supraterane
— semi-îngropate
— îngropate

Ing. VASILE ONIGA, ing. VASILE PRĂVARIU și pr. CORNEL DĂNILĂ, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — Sibiu.

În lucrare se analizează cîteva fenomene ce apar la rezervoarele metalice cilindrice verticale și orizontale.

A. Ipoteze inițiale—notații

Metoda generală de calcul pentru plăcile cilindrice subțiri, în vederea determinării solicitărilor, formează „teoria de membrană a plăcilor curbe, subțiri".

Reacțiunile și deplasările obținute cu ajutorul teoriei de membrană sînt, în apropierea marginilor plăcii, de obicei, incompatibile cu condițiile reale de rezemare pe contur.

Pentru înlăturarea acestei neconcordanțe, trebuie luată în considerare și încovoierea pe care o pot suferi plăcile curbe în zonele marginale, care încovoiere poate afecta mărimea solicitărilor, determinate pentru această zonă cu ajutorul teoriei de membrană.

Notații:

t, t_f — grosimi ale mantalei și ale fundului;
p — presiunea interioară;
ω_0 — deplasarea după direcția radială a cilindrului, sub acțiunea presiunii hidrostatice;

ω_R — deplasarea după direcția radială, sub acțiunea sarcinii R;
ω_M — deplasarea după direcția radială, sub acțiunea sarcinii M;
u — deplasarea (deformația) radială a fundului rezervorului, din acțiunea forței R;
$d\omega_0/dx$ — rotirea peretelui, datorită presiunii hidrostatice;
$d\omega_R/dx$ — rotirea peretelui, datorită sarcinii R;
$d\omega_M/dx$ — rotirea peretelui, datorită sarcinii M;
α — rotirea fundului datorită sarcinii M și presiunii hidrostatice.

B. Influența condițiilor de margine la îmbinarea fund—manta, pentru rezervoarele cilindrice orizontale

Din starea de membrană la dimensionarea rezervoarelor, luînd în considerare presiunea hidrostatică „p" și suprapresiunea „p_s", rezultă grosimea peretelui, din relația:

$$t = \frac{(p + p_s)\cdot r}{\sigma_s} + \Delta \qquad (a)$$

La îmbinarea dintre fund și manta, apare o abatere de la starea de membrană (fig 1), ce se poate pune în evidență, prin determinarea eforturilor secționale (momentele încovoietoare și forțe tăietoare) necunoscute în îmbinare (fig. 2).

Sistemul de ecuații de condiții este următorul:

$$\begin{cases} \omega_0 + \omega_R + \omega_M - U = 0 \\ \dfrac{d\omega_0}{dx} + \dfrac{d\omega_R}{dx} + \dfrac{d\omega_M}{dx} - \alpha = 0 \end{cases} \qquad (b)$$

După determinarea fiecărui coeficient al sistemului de ecuații, se obține:

$$\begin{cases} \dfrac{\gamma\cdot h\cdot r^2}{E\cdot t} - \dfrac{R}{2\cdot K\cdot\lambda^3} + \dfrac{M}{2\cdot K\cdot\lambda^2} - \dfrac{r(1-\mu)\cdot R}{E\cdot t_f} = 0 \\ \dfrac{\gamma\cdot r^2}{E\cdot t} - \dfrac{R}{2\cdot K\cdot\lambda^2} + \dfrac{M}{K\cdot\lambda} + \dfrac{4(1-\mu^2)}{E\cdot t^3 f}\sqrt{\dfrac{M^3}{p}} = 0 \end{cases} \qquad (c)$$

relații în care K și λ au următoarele expresii:

$$K = \frac{E\times t^3}{12(1-\mu^3)}\ (d);\quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{r\cdot t}}\sqrt[4]{3(1-\mu^2)} \qquad (e)$$

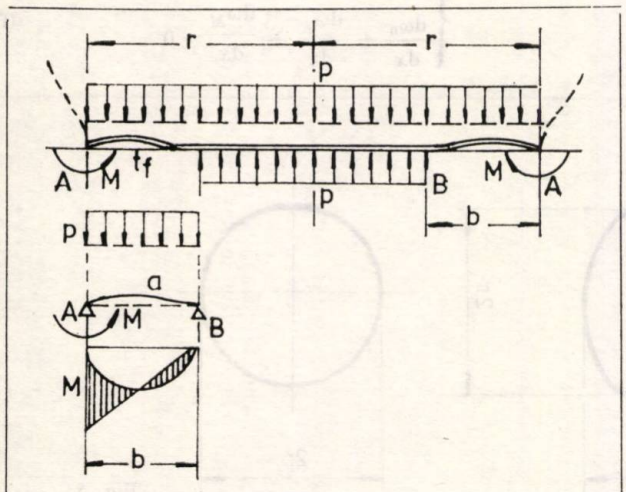


Fig. 1.

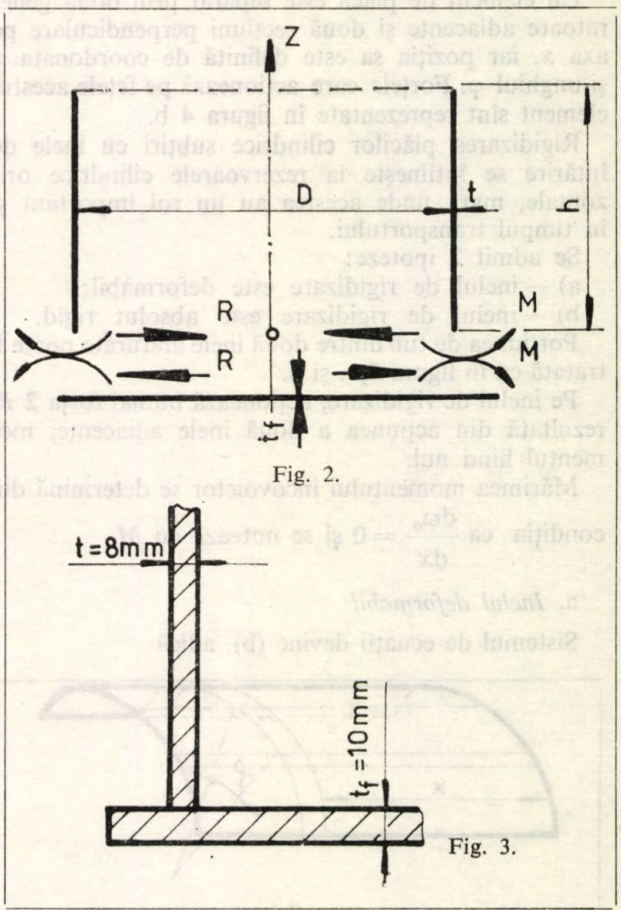


Fig. 2.

Fig. 3.

Exemplu: Pentru un rezervor cu următoarele caracteristici:

— Diametru 6 800 mm
— Înălțime cilindru 4 800 mm
— γ fluid 1 600 daN/m³

rezultă din dimensionare în stare de membrană:

$$t = 0{,}3 + 0{,}3 \text{ (adaos coroziune)} = 0{,}6 \text{ cm}$$

Pentru calculul îmbinării se modifică grosimea mantalei, la:

$$t = 0{,}5 + 0{,}3 = 0{,}8 \text{ cm}$$

Sistemul de ecuații devine:

$$\begin{cases} 4{,}403\times10^{-2} - 1{,}07257\ R + 8{,}3596\times10^{-4}\ M - \\ \quad - 1{,}1333\times10^{-4}\ R = 0 \\ 1{,}10095\times10^{-4} - 8{,}3596\times10^{-4}\ R + 1{,}30309\times \\ \quad \times10^{-4}\ M + 2{,}16667\times10^{-6}\sqrt{M^3} = 0 \end{cases}$$

După rezolvarea sistemului, se obține $M = 41{,}5$ daNcm/cm. Avînd în vedere că:

$$W_{ef} = \frac{(0{,}8-0{,}3)^2\cdot1}{6} = 0{,}0417 \text{ cm}^3$$

se obține:

$$\sigma = \frac{41{,}5}{0{,}0417} = 995 \text{ daN/cm}^2 < \sigma_a = 1280 \text{ daN/cm}^2$$

C. Perturbarea stării de membrană în dreptul rigidizărilor

La studiul unei plăci cilindrice (fig. 4), se admite că generatoarea plăcii este orizontală și paralelă cu axa x.

Un element de placă este separat prin două generatoare adiacente şi două secţiuni perpendiculare pe axa x, iar poziţia sa este definită de coordonata x şi unghiul φ. Forţele care acţionează pe feţele acestui element sînt reprezentate în figura 4 b.

Rigidizarea plăcilor cilindrice subţiri cu inele de întărire se întîlneşte la rezervoarele cilindrice orizontale, mari, unde acestea au un rol important şi în timpul transportului.

Se admit 2 ipoteze:

a) — inelul de rigidizare este deformabil;

b) — inelul de rigidizare este absolut rigid.

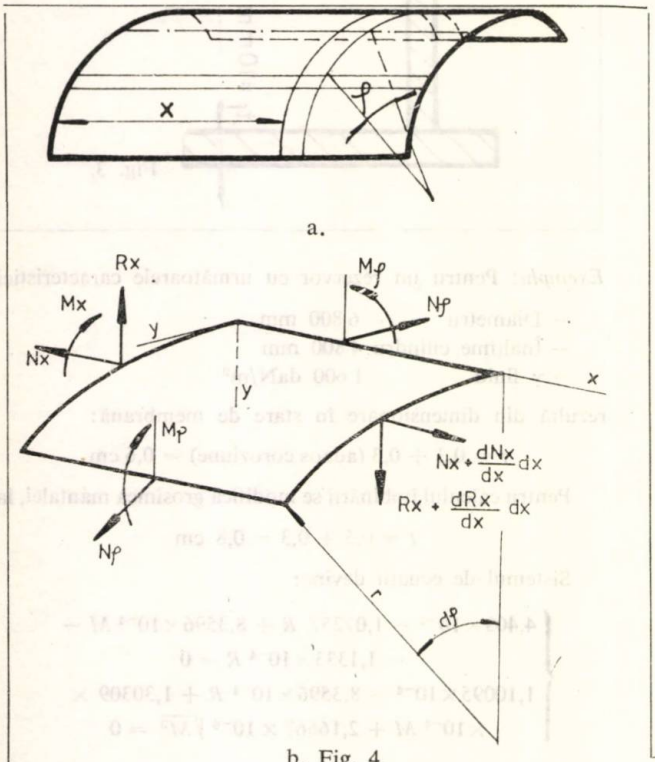
Porţiunea de tub dintre două inele alăturate poate fi tratată ca în figura 6, a şi b.

Pe inelul de rigidizare, acţionează numai forţa 2 R, rezultată din acţiunea a două inele adiacente, momentul fiind nul.

Mărimea momentului încovoietor se determină din condiţia ca $\frac{d\omega_0}{dx} = 0$ şi se notează cu M.

a. *Inelul deformabil*

Sistemul de ecuaţii devine (b), adică



b. Fig. 4.

$$\begin{cases} \omega_0 + \omega_R + \omega_M - u = 0 \\ \frac{d\omega_0}{dx} + \frac{d\omega_R}{dx} + \frac{d\omega_M}{dx} = 0 \end{cases}$$

unde:

$$\omega_0 = \frac{p \cdot r^2}{E \cdot t}\left(1 - \frac{\mu}{2}\right)$$

ω_0 este alungirea razei cilindrului, ţinînd cont şi de acţiunea presiunii asupra capacelor;

$$\omega_R = -\frac{R}{2 \cdot K \cdot \lambda^3}$$

$$\omega_M = \frac{M}{2 \cdot K \cdot \lambda^2}$$

$$u = \frac{2 \cdot R \cdot r^2}{E A_{inel}}$$

u este creşterea razei inelului de rigidizare, datorită reacţiunii 2 R.;

$$\frac{d\omega_0}{dx} = 0; \quad \frac{d\omega_R}{dx} = -\frac{R}{2 \cdot K \cdot \lambda^2}; \quad \frac{d\omega_M}{dx} = \frac{M}{K \cdot \lambda}$$

relaţii în care λ şi K au următoarele valori:

$$K = \frac{E \cdot t^3}{12(1 - \mu^2)} \qquad \lambda = \frac{1}{\sqrt{r \cdot t}} \sqrt[4]{3(1 - \mu^2)}$$

Făcîndu-se înlocuirile în relaţia (*b*) şi rezolvîndu-se sistemul de ecuaţii, rezultă cele 2 necunoscute R şi M.

b. *Inele absolut rigide*

Luîndu-se în considerare inelele de întărire şi admiţîndu-se că acestea sînt absolut rigide, rezultă că între inele şi suprafeţe cilindrice vor apărea nişte forţe reacţiuni.

Mărimea acestor forţe pe unităţile de lungime de circumferinţă se va nota cu 2 R (fig. 7). În dreptul inelului, mărimea momentului încovoietor se determină din condiţia ca $\frac{d\omega}{dx} = 0$ şi se notează cu M.

Avînd în vedere că inelul de rigidizare este nedeformabil, alungirea razei inelului „u" devine nulă.

Înlocuind în relaţia (b), sistemul devine:

$$\begin{cases} \omega_0 + \omega_R + \omega_M = 0 \\ \frac{d\omega_0}{dx} + \frac{d\omega_R}{dx} + \frac{d\omega_M}{dx} = 0 \end{cases} \quad (f)$$

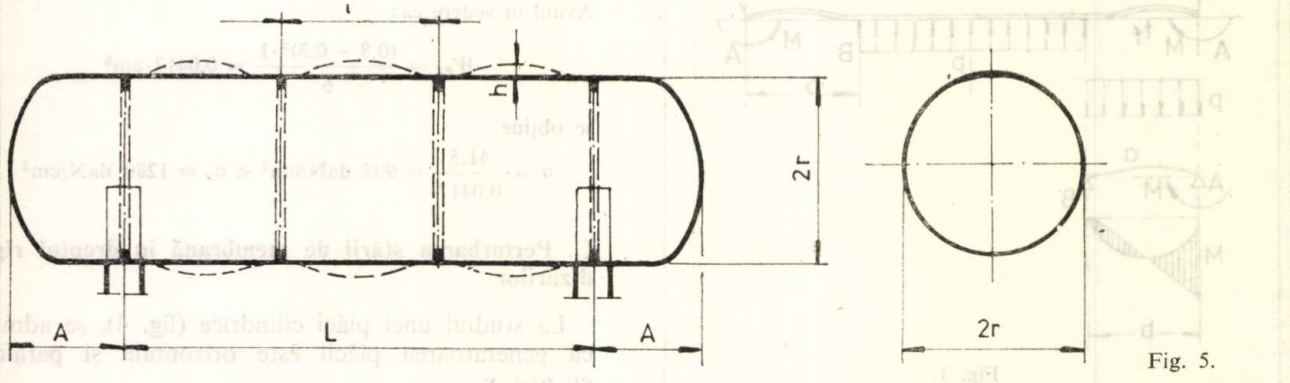


Fig. 5.

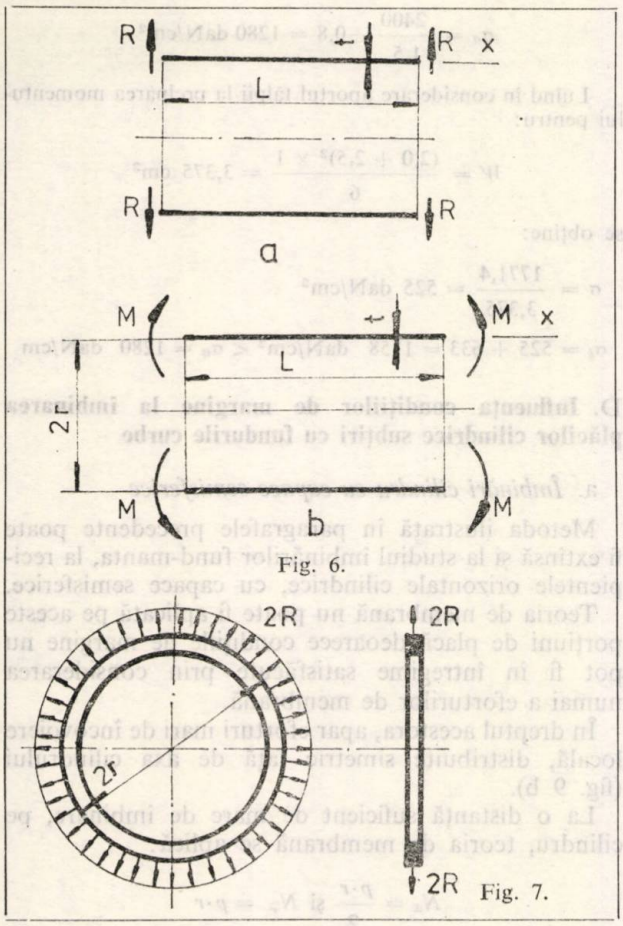


Fig. 6.

Fig. 7.

Valorile deplasărilor şi ale derivatelor sînt identice cu cele de la punctul a.

Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii, rezultă valoarea forţei de legătură dintre inel şi manta R, precum şi valoarea momentului încovoietor M, în dreptul inelului.

Dimensionarea mantalei

Valoarea tensiunii de întindere după deducerea necunoscutelor este:

$$\sigma = \frac{M}{W} \quad \text{unde:} \quad W = \frac{1 \times t^3}{6}$$

Efectul lui R este neglijabil.

Dimensionarea inelului

Valoarea efortului de întindere din inel:

$$N = 2\,R \cdot r$$

$$\sigma_{inel} = \frac{N}{A}$$

Exemplu: Se dimensionează un rezervor cu diametrul interior de 11 000 mm şi lungimea totală de 20 000 mm, supus la o presiune interioară de 5 bari.

Avînd în vedere că γ lichid = 0,000688 daN/cm³ şi grosimea mantalei apreciată la $t = 25$ mm, se calculează:

$$\sigma_\varphi = \frac{(p + \gamma \cdot D)}{t} = \frac{(5 + 0{,}000688 \times 11000) \cdot 550}{2{,}5} =$$

$$= 1266{,}5 \text{ daN/cm}^2$$

în manta şi:

$$\sigma = \frac{(p + \gamma \cdot D)r}{2t} = 633 \text{ daN/cm}^2$$

în capacul sferic.

a. Se face verificarea ţinînd cont că inelul este deformabil:

$$\omega_0 = \frac{5 \times 550^2}{2{,}1 \times 10^6 \times 2{,}5}\left(1 - \frac{0{,}3}{2}\right) = 0{,}2448 \text{ cm}$$

$$\omega_R = -\frac{R}{2 \times 3 \times 10^6 \times 0{,}03473^3} = -3{,}979 \cdot 10^6\, R$$

$$\omega_M = \frac{M}{2 \times 3 \times 10^6 \times 0{,}03473^2} = 0{,}1382 \cdot 10^{-3}\, M$$

$$\frac{d\omega_0}{dx} = 0$$

$$\frac{d\omega_R}{dx} = \frac{R}{2 \times 3 \times 10^6 \times 0{,}03473^2}$$

$$\frac{d\omega_M}{dx} = \frac{M}{3 \times 10^6 \times 0{,}03473} = 9{,}6 \cdot 10^{-6} M$$

$$u = \frac{2\,R \cdot 550^2}{2{,}1 \times 10^6 \times 2{,}6} = 1{,}334 \times 10^{-3}\, R$$

$$K = \frac{2{,}1 \times 10^6 \times 2{,}5^3}{12(1 - 0{,}3^2)} = 3 \times 10^6 \text{ daNcm}^2$$

$$\lambda = \frac{3 \times 0{,}91}{350 \times 2{,}5} = 0{,}03473 \text{ cm}^{-1}$$

$A_{inel} = 216$ cm² — 300 × 20; 12 × 800

Înlocuind, se obţine sistemul:

$$\begin{cases} 0{,}2448 - 3{,}979 \cdot 10^{-3}\, R + 0{,}1382 \times 10^{-3} M - 1{,}334 \times \\ \qquad \times 10^{-3}\, R = 0 \\ 0{,}1382 \times 10^{-3}\, R + 9{,}6 \times 10^{-6} M = 0 \end{cases}$$

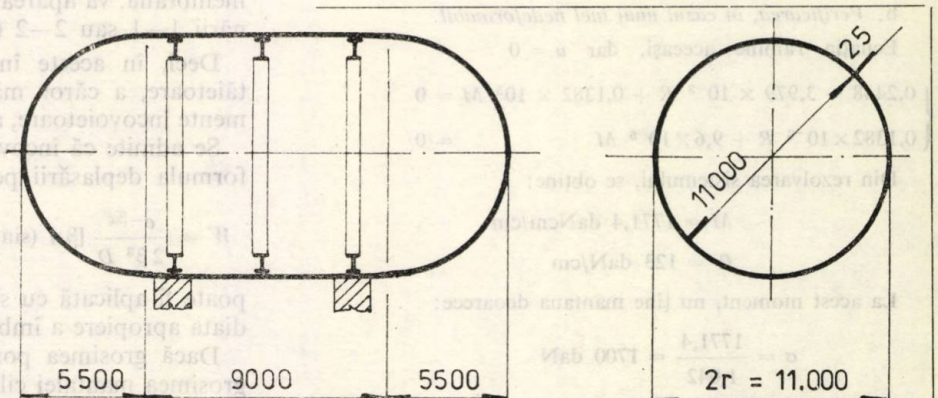


Fig. 8.

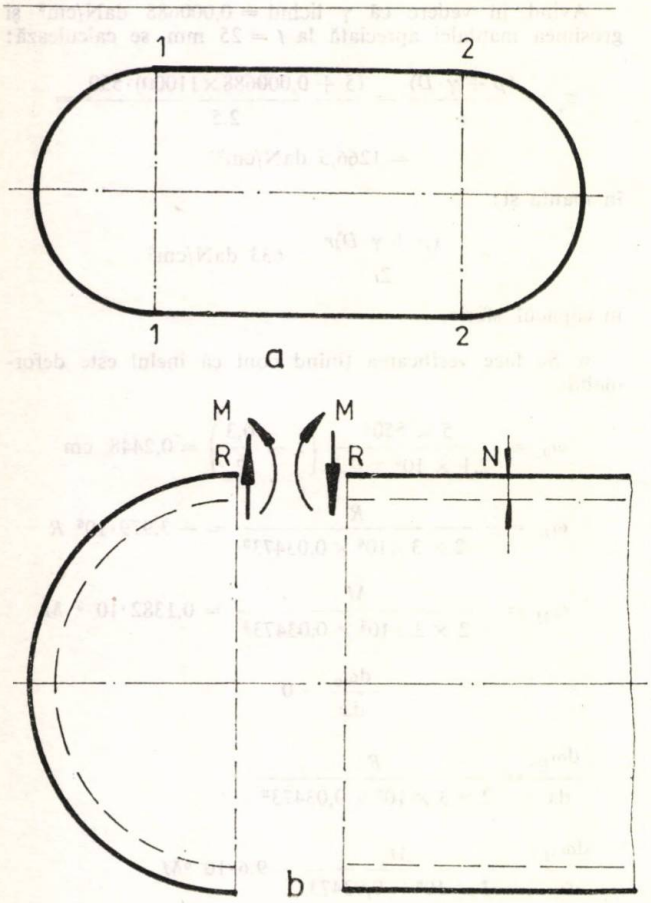


Fig. 9.

Din rezolvarea sistemului, se obţine:

$$M = 1060 \text{ daNcm/cm}$$

$$R = 73{,}65 \text{ daN/cm}$$

σ din încovoiere

$$W = \frac{1{,}2 \cdot 5^2}{6} = 1{,}042 \text{ cm}^3$$

$$\sigma_i = \frac{1060}{1{,}042} = 1018 \text{ daN/cm}^2$$

σ total după generatoare

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma \text{ pres. capac} = 1018 + 633 = 1671 \text{ daN/cm}^2$$

$$\sigma_t > \sigma_a = 1280 \text{ daN/cm}^2$$

b. *Verificarea, în cazul unui inel nedeformabil*

Ecuaţia rămîne aceeaşi, dar $u = 0$

$$\begin{cases} 0{,}2448 - 3{,}979 \times 10^{-3} R + 0{,}1382 \times 10^{3} M = 0 \\ 0{,}1382 \times 10^{-3} R + 9{,}6 \times 10^{-6} M = 0 \end{cases}$$

Din rezolvarea sistemului, se obţine:

$$M = 1771{,}4 \text{ daNcm/cm}$$

$$R = 123 \text{ daN/cm}$$

La acest moment, nu ţine mantaua deoarece:

$$\sigma = \frac{1771{,}4}{1{,}042} = 1700 \text{ daN}$$

$$\sigma_t = 1700 + 633 = 2333 \text{ daN/cm}^2$$

$$\sigma_a = \frac{2400}{1{,}5} + 0{,}8 = 1280 \text{ daN/cm}^2$$

Luînd în considerare aportul tălpii la preluarea momentului pentru:

$$W = \frac{(2{,}0 + 2{,}5)^2 \times 1}{6} = 3{,}375 \text{ cm}^3$$

se obţine:

$$\sigma = \frac{1771{,}4}{3{,}375} = 525 \text{ daN/cm}^2$$

$$\sigma_t = 525 + 633 = 1158 \text{ daN/cm}^2 < \sigma_a = 1280 \text{ daN/cm}$$

D. Influenţa condiţiilor de margine la îmbinarea plăcilor cilindrice subţiri cu fundurile curbe

a. *Îmbinări cilindru cu capace semisferice*

Metoda ilustrată în paragrafele precedente poate fi extinsă şi la studiul îmbinărilor fund-manta, la recipientele orizontale cilindrice, cu capace semisferice.

Teoria de membrană nu poate fi aplicată pe aceste porţiuni de placă deoarece condiţiile de margine nu pot fi în întregime satisfăcute prin considerarea numai a eforturilor de membrană.

În dreptul acestora, apar eforturi mari de încovoiere locală, distribuite simetric faţă de axa cilindrului (fig. 9 b).

La o distanţă suficient de mare de îmbinare, pe cilindru, teoria de membrană se aplică:

$$N_x = \frac{p \cdot r}{2} \text{ şi } N_\varphi = p \cdot r$$

unde p este presiunea internă.

Pentru fundul sferic, din aceeaşi teorie rezultă

$$N = \frac{p \cdot r}{2}$$

Sub acţiunea acestor forţe, alungirea razei cilindrului va fi:

$$\omega_0 = \frac{p \cdot r^2}{Et}\left(1 - \frac{\mu}{2}\right) \qquad \text{(g)}$$

iar a razei fundului sferic:

$$u = \frac{p \cdot r^2}{2\,Et}(1 - \mu) \qquad \text{(h)}$$

Comparînd expresiile (g) şi (h), se poate trage concluzia că, dacă se ţine seama numai de eforturile de membrană, va apărea discontinuitate, în dreptul îmbinării 1—1 sau 2—2 (fig. 9 a).

Deci, în aceste îmbinări, trebuie să apară forţe tăietoare, a căror mărime se notează cu R, şi momente încovoietoare, a căror mărime se notează cu M.

Se admite că încovoierea are un caracter local, iar formula deplasării pentru porţiuni cilindrice:

$$W = \frac{e^{-\beta x}}{2\beta^3 D}[\beta M (\sin \beta_x - \cos \beta_x) - R \cos \beta_x] \qquad \text{(i)}$$

poate fi aplicată cu suficientă exactitate pentru imediata apropiere a îmbinării, pe porţiunea semisferică.

Dacă grosimea porţiunii semisferice este egală cu grosimea mantalei cilindrice, forţele R vor da naştere la aceleaşi rotiri, pentru marginile lor.

Aceasta arată că M trebuie să fie egal cu zero şi că R singur este suficient pentru eliminarea discontinuităţii.

Mărimea lui R se va determina din condiţia ca suma valorilor numerice ale deplasărilor marginilor celor două părţi să fie egală cu diferenţa $\omega_0 - u$ de extindere radială, aşa cum rezultă din teroria de membrană.

Pentru $x = 0$, din relaţia (i) rezultă

$$W_{(x=0)} = \frac{1}{2\beta^3 k}(\beta \times M + R)$$

$$\beta = \sqrt{r \cdot t}\ \sqrt[4]{3(1-\mu^2)} = \sqrt[4]{\frac{E \cdot t}{4 r^2 k}} \qquad (j)$$

Deoarece s-a luat $M = 0$, rezultă:

$$\omega_0 - u = \frac{R}{\beta^3 K} = \frac{p \cdot r^2}{Et}$$

De unde, ţinînd cont şi de (j'), rezultă:

$$R = \frac{p a^2 \beta^2 K}{2 Et} = \frac{p}{8\beta}$$

Introducînd valoarea lui R în valoarea deplasării, se obţine:

$$W = \frac{R}{2\beta^3 K}\theta(\beta_x)$$

şi astfel, valoarea momentului poate fi calculată în orice punct.

$$M_x = -K\frac{d^2 W}{dx^2} = -\frac{R}{\beta}\rho(\beta_x) =$$

$$= -\frac{r \times t \times p}{8\sqrt{3(1-\mu^2)}} \times \varphi(\beta_x)$$

Valoarea maximă se obţine pentru

$$x = \pi/4\beta$$

unde derivata momentului se anulează.

Combinînd tensiunea maximă din încovoiere cu tensiunea de membrană, se obţine:

$$\sigma_{x\,\max} = \frac{p \times r}{2t} + \frac{3}{4}\frac{pr}{t\sqrt{3(1-\mu^2)}}\zeta\left(\frac{\pi}{4}\right) =$$

$$= 1.293\,\frac{p \times r}{2t} \qquad [k]$$

Pentru determinarea eforturilor pe direcţia circumferenţială, se ţine seama că $M\varphi = \mu M x$, unde $\mu = 0{,}3$ şi se va obţine:

$$\sigma_t = \frac{p \times r}{h} - \frac{Ew}{r} - \frac{6\mu}{h^2}M_x \qquad (l)$$

Făcînd înlocuirile, se va obţine

$$\sigma_t = 1{,}032\,\frac{p \times r}{h} \qquad (m)$$

Exemplu: Se face calculul îmbinării porţiunii cilindrice cu capacul semisferic pentru precedentul exemplu:

$$\sigma_x = 1{,}293\,\frac{5 \times 550}{2 \times 2{,}5} = 711\ \text{daN/cm}^2$$

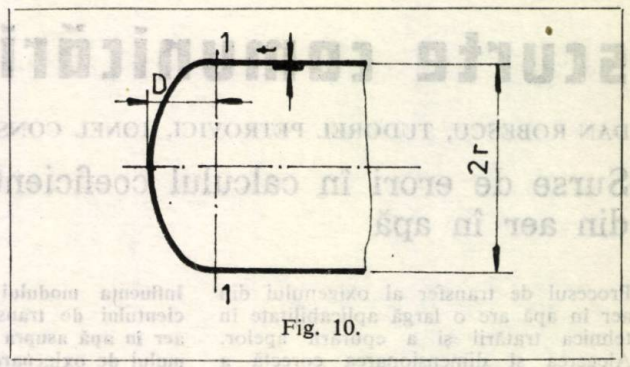


Fig. 10.

$$\sigma_t = 1{,}032\,\frac{5 \times 550}{2{,}5} = 11135\ \text{daN/cm}^2$$

b. *Îmbinarea cilindru cu fund semielipsoidal*

Această metodă poate fi extinsă şi la calculul eforturilor de discontinuitate, în cazul în care capacul are forma unui elipsoid de rotaţie (fig. 10).

În dreptul îmbinării 1—1, care reprezintă ecuatorul elipsoidului, eforturile vor fi:

$$\sigma_\varphi = \frac{p \times r}{2t}, \quad \sigma_\theta = \frac{p \times r}{t}\left(1 - \frac{a^2}{2b^2}\right) \qquad [n]$$

Extinderea razei ecuatoriale va fi:

$$\delta' = \frac{r}{E}(\sigma_\theta - \mu\sigma_\varphi) = \frac{p \times r^2}{Et}\left(1 - \frac{r^2}{b^2} - \frac{\mu}{2}\right)$$

Introducînd această valoare în calculul precedent pentru determinarea forţei tăietoare R, se obţine:

$$\omega_0 - \delta' = \frac{p \times r^2}{Et} \times \frac{r^2}{2b^2}$$

Se deduce, astfel, valoarea lui R:

$$R = \frac{p}{8\beta} \times \frac{r^2}{b^2}$$

Se observă că valoarea forţei tăietoare R, în cazul unui capac semielipsoidal, este mai mare decît în cazul unui capac semisferic, proporţional cu r^2/b^2.

Eforturile de discontinuitate vor creşte proporţional cu acelaşi raport.

În cazul unui raport $\frac{r}{b} = 2$, se obţin valorile:

$$\sigma_{x\,\max} = \frac{p \times r}{2t} + \frac{3p \times r}{t\sqrt{3(1-\mu^2)}}\zeta\left(\frac{\pi}{2}\right) =$$

$$= 2{,}172\,\frac{p \times r}{2h}$$

$$\sigma_{t\,\max} = 1{,}128\,\frac{p \times r}{t}$$

Bibliografie

1. DALLBAN, C. Construcţii metalice, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1976.
2. MATEESCU, D. D., Construcţii metalice speciale, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956.
3. BELES/SOARE, Berechnung von Schalentragwerken Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1972.
4. STRELEŢKI, N. S. Construcţii metalice. Ed. Tehnică, Bucureşti 1955.
5. PAVEL, A., Depozitarea gazelor lichefiate, Centrul de Documentare al Industriei Chimice şi Petroliere, Bucureşti, 1970.

Intrat în redacţie: 20.VI.1983

scurte comunicări

DAN ROBESCU, TUDOREL PETROVICI, IONEL CONSTANTINESCU

Surse de erori în calculul coeficientului de transfer al oxigenului din aer în apă

Procesul de transfer al oxigenului din aer în apă are o largă aplicabilitate în tehnica tratării şi a epurării apelor. Alegerea şi dimensionarea corectă a echipamentelor de oxigenare, în corelaţie cu volumul şi calitatea apei, astfel încît acestea să funcţioneze în condiţii optime din punct de vedere tehnic şi economic, se face din punctul de vedere al performanţelor de oxigenare stabilite experimental.

Metodologiile actuale [2, 3, 5, 7] pentru determinarea capacităţii de oxigenare, în condiţii standard şi în regim tranzitoriu, creat cu ajutorul sulfitului de sodiu, au la bază ecuaţia:

$$\frac{dC}{dt} = K_L (C_s - C_0) \qquad (1)$$

unde:

C este concentraţia oxigenului dizolvat;

$C_s - C_0 = D$ — deficitul de oxigen faţă de saturaţie;

K_L — coeficientul de transfer al oxigenului din aer în apă.

Integrala ecuaţiei (1) se poate exprima fie liniar, prin funcţia deficitului $\ln D = f(t)$, fie neliniar prin concentraţia $C = C(t)$ [2]. În funcţie de modul de prezentare, coeficientul de transfer variază, atît ca tehnologie de calcul, cît şi ca valoare.

Coeficientul de transfer K_L este dat de relaţia:

$$K_L = \frac{1}{t_1 - t_0} \ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C_t} = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{D_0}{D_t} \cdot [\text{min}^{-1}] \qquad (2)$$

unde: Δt este intervalul de timp corespunzător variaţiei deficitului de oxigen, de la valoarea iniţială $D_0 = C_s - C_0$, la valoarea finală $D_t = C_s - C_t$.

Unele dintre metodologiile actuale nu prezintă aspecte legate de stabilirea datelor de bază (de exemplu, concentraţia la saturaţie, la temperatura de experimentare C_s), modul de calcul al coeficientului de transfer (grafic, metoda timpului constant, regresia liniară), intervalul de calcul al coeficientului de transfer din zona de variaţie a concentraţiei $C \in [0, C_s]$ etc.

Lucrarea de faţă prezintă principalele surse de erori care apar în determinarea performanţelor de oxigenare, influenţa lor asupra acestor performanţe şi propune măsuri pentru reducerea sau eliminarea lor.

Dr. ing. DAN ROBESCU, mat. TUDOREL PETROVICI şi prof. dr. ing. IONEL CONSTANTINESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Influenţa modului de calcul al coeficientului de transfer al oxigenului din aer în apă asupra performanţelor sistemului de oxigenare

În regimul tranzitoriu, se urmăreşte variaţia concentraţiei oxigenului transferat din aer în apă, în raport cu timpul, în domeniul $C \in [0, C_s]$. Prelucrarea datelor obţinute prin măsurători se face pe o porţiune de $[0{,}1\ C_s - 0{,}8\ C_s]$ — conform Beck [4], $[0{,}2\ C_s - 0{,}8\ C_s]$ — confrom Yunt [3], [7], $[0{,}2\ C_s - 0{,}9\ C_s]$, conform standardului american Sanitayre [4]. Acest mod convenţional de calcul conduce la erori în ceea ce priveşte valoarea capacităţii de oxigenare, cu repercursiuni directe asupra funcţionării echipamentului de oxigenare în staţia de tratare sau de epurare. Totodată, echipamentul de oxigenare funcţionează economic în staţia de epurare în gama $[0 - 0{,}2\ C_s]$, iar în staţia de tratare fie în gama $[0 - 0{,}2\ C_s]$, fie în zona $[0{,}8\ C_s - C_s]$, [6].

Calculul coeficienţilor de transfer, pe diferitele porţiuni menţionate în cazul unui ejector folosit ca echipament de oxigenare, conduce la valori mult diferite (tabelul 1).

În concluzie, proiectantul care alege echipament de oxigenare destinat unei staţii de epurare, (domeniul economic de funcţionare cu oxigen în exces în gama $0 - 0{,}2\ C_s$), testat în condiţii standard şi cu performanţele calculate pe zona $[0{,}2\ C_s - 0{,}8\ C_s]$, nu va dispune de cantitatea de oxigen necesară procesului aerob.

Se impune, aşadar, efectuarea testărilor şi a prelucrării datelor primare adecvat destinaţiei echipamentului de oxigenare.

Influenţa concentraţiei la saturaţie asupra valorilor coeficientului de transfer al oxigenului din aer în apă

Coeficientul de transfer al oxigenului din aer în apă, calculat cu relaţia (2), este dependent de valoarea concentraţiei la saturaţie, pentru temperatura de experimentare C_s.

Valorile concentraţiei la saturaţie C_s sînt dependente de modul în care consideră cercetătorul procesul de transfer de masă. Astfel, drept mărime a concentraţiei la saturaţie se poate considera fie valoarea indicată în STAS 6536—64, corespunzătoare temperaturii de experimentare C_s, fie valoarea obţinută prin analiza unei probe martor prelevată din apa bazinului de testare, după un nterval mare de timp în care funcţionează echipamentul de oxigenare C_s^*. De regulă, în condiţii curente de lucru, $C_s^* < C_s$ şi nu este identică pentru absolut toate punctele de prelevare a probelor (în funcţie de gradul de amestecare şi de omogenizare realizat de echipamentul de oxigenare).

Valorile inegale ale concentraţiei la saturaţie conduc la coeficienţi de transfer al oxigenului din aer în apă K_L şi, respectiv, K_L^*, mult diferiţi, în condiţiile în care CR_{min} şi nivelul de încredere a rezultatelor α indică faptul că regresia este aproape perfectă (tabelul 2). Considerarea concentraţiei la saturaţie, stabilită prin metoda probei-martor, conduce la patru surse de erori:

a) majorarea coeficientului de transfer K_L, cu circa 50%, prin modificarea valorilor deficitului, faţă de saturaţie;

b) reducerea plajei de valori care intră în calculul coeficienţilor de transfer;

c) necorelarea valorilor concentraţiei la saturaţie şi ale coeficientului de corecţie $\Theta = \sqrt{K10/K_T}$;

d) necorelarea valorilor K_L, C_s cu valoarea standardizată, a lui C_{ss} (concentraţia la saturaţie pentru temperatura-standard).

Influenţa modului de prelucrare a datelor asupra valorilor coeficienţilor de transfer al oxigenului din aer în apă

Datele primare, valorile concentraţiei în raport cu timpul, se prelucrează grafic sau analitic.

Tabelul 1

EJECTOR STATIC; $p = 4$ bar;

Interval de calcul	$0 - 0{,}2\ C_s$	$0{,}2\ C_s - 0{,}8\ C_s$	$0{,}8\ C_s - C_s$	$0{,}2\ C_s - C_s$	$0 - 0{,}8\ C_s$	$0 - C_s$
$\lvert K_L \rvert$, min^{-1}	0,700544	1,0454	0,55571	0,964112	0,97558	0,933
CO, kgO_2/h	3,40	5,10	2,67	4,66	4,76	4,52
Eroare, %	44	Bază	48	8	7	12

Tabelul 2

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI LA SATURAȚIE ASUPRA COEFICIENTULUI DE TRANSFER

t	Punctul 1			Punctul 2		
	C_1	$D = C_s - C$	$D = C_s^* - C$	C_2	$D = C_s - C$	$D = C_s^* - C$
min	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
0	0,48	—	—	0,63	—	—
0,5	0,74	—	—	1,26	—	—
1,0	1,62	7,37	6,36	2,02	6,97	6,11
1,5	2,29	6,70	5,69	2,74	6,25	5,39
2,0	3,27	5,72	4,71	3,32	5,67	4,81
2,5	3,72	5,27	4,26	3,94	5,05	4,19
3,0	4,26	4,73	3,72	4,47	4,52	3,66
4,0	5,10	3,89	2,88	5,20	3,79	2,93
5,0	5,99	3,00	1,99	5,94	3,05	2,19
5,5	6,12	2,87	1,86	6,13	2,86	2,00
6,0	6,26	2,73	1,72	6,36	2,63	1,77
9,0	7,16	1,83	—	7,04	1,95	—

$C_s = 8{,}99$ p.p.m.
$K_L = -0{,}1804147$ min^{-1}
$CR = 0{,}9987$, $(CR)_{min} = 0{,}60334$
$CR^* = 0{,}9947$, $(CR)^*_{min} = 0{,}60554$
$\alpha = 0{,}999$
$C_s^* = 7{,}99$ p.p.m.
$K_L^* = 0{,}271855$ min^{-1}
$\alpha^* = 0{,}999$

$C_s = 8{,}99$ p.p.m.
$CR = 0{,}9931$
$C_s^* = 8{,}13$ p.p.m.
$CR^* = 0{,}9944$
$K_L = -0{,}167405$ min^{-1}
$(CR)_{min} = 0{,}60334$, $\alpha = 0{,}999$
$K_L^* = -0{,}249768$ min^{-1}
$(CR)^*_{min} = 0{,}60554$, $\alpha^* = 0{,}999$

Metoda grafică constă din trasarea dreptei $\ln D = K_L t + b$ printre punctele experimentale. Datorită subiectivismului, metoda conduce la erori de ordinul 2 — 25%, în funcție de gradul de dispersie a punctelor de pe grafic (figura 1).
Metoda analitică a regresiei liniare constă din stabilirea pantei dreptei, a ordonatei la originea b și a coeficientului de corelare a punctelor față de dreapta trasată prin metoda celor mai mici pătrate (în figura 1, $K_L = -0{,}2130288$ min^{-1}, calculat prin regresie liniară, față de valorile obținute grafic).
Semnificația coeficientului de corelație CR se testează, pe de o parte, prin compararea lui cu $(CR)_{min}$, iar pe de altă parte, din punctul de vedere al nivelului de încredere, cu ajutorul testului H (în figura 1, $CR = 0{,}99767$, $(CR)_{min} = 0{,}54474$, iar nivelul de încredere a rezultatelor $\alpha = 0{,}999$).
Metoda regresiei liniare are avantajul că elimină subiectivismul caracteristic metodei grafice și permite stabilirea coeficientului de corelare și a nivelului de încredere, ca o garanție a calculelor corecte.

Erori în determinarea concentrației oxigenului dizolvat

În etapa actuală, concentrația oxigenului dizolvat se determină prin analize de laborator, testul Winkler, sau automat, cu analizorul de oxigen.
Testul Winkler, standardizat și în țara noastră, conduce la rezultate bune, dacă se ține cont de concentrația ionului de cobalt, utilizat drept catalizator. Peste valori ale concentrației de 0,05 mg/l apare o interferență cu testul

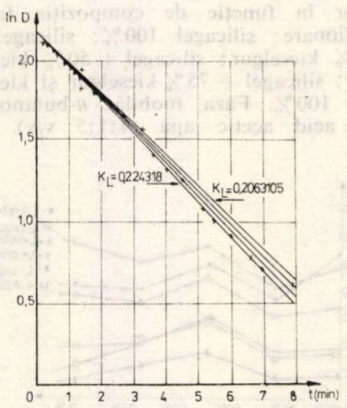


Fig. 1. Trasarea dreptei printre punctele experimentale.

Winkler, care poate conduce la erori de ordinul 20 ÷ 40%, [2].
Determinarea concentrației oxigenului dizolvat cu analizorul automat poate conduce la erori, dacă electrodul se amplasează într-un strat cu multe bule de aer. Bula de aer, purtătoare de oxigen în concentrații mai mari, atingînd electrodul dă un semnal fals, la care aparatul nu reacționează decît în cazul în care numărul de astfel de ciocniri este ridicat.
O sursă deosebită de erori constă în necorelarea factorilor chimici și hidrodinamici în stabilirea coeficientului de transfer pe baza măsurătorilor din mai multe puncte din bazin. În metodologiile actuale [7] valoarea K_L de calcul se obține prin media aritmetică a valorilor determinate pentru diversele puncte, în timp ce în metodologia propusă de I.P.B., [3] se consideră media ponderată, avînd ca element de ponderare viteza apei indusă în acel punct. Baza teoretică a noii metodologii este chiar fenomenul fizic de transfer prin convecție forțată a oxigenului, în care curentul fluid este purtător de concentrație.

Concluzii

Din lucrare, rezultă necesitatea unificării metodologiilor de testare și a tehnologiilor de calcul, astfel încît să se asigure reproductibilitatea rezultatelor experimentale.
Determinarea cu exactitate a coeficientului de transfer al oxigenului din aer în apă constituie baza dimensionării, a alegerii și a exploatării corecte a echipamentelor de oxigenare. Eliminarea erorilor expuse prin adoptarea regresiei liniare, renunțarea la valoarea concentrației la saturație stabilită prin probe martor etc., conduc la exactitatea datelor și reproductibilitatea rezultatelor.

Bibliografie

1. BROWN, L. C., Oxygen Transfer Parameter Estimation. Lucrările Universității Cincinatti, 9, 1978, p. 570.
2. KALINSKE, A. A., J. Water Pollution Control Federation, 37, 1964, p. 1324.
3. FLOREA, J., ROBESCU, D., PETROVICI, T., LANYI, S., CONSTANTINESCU, I. și STOIANOVICI, S., Îndrumar pentru determinarea performanțelor de oxigenare, Institutul Politehnic-București, 1981.
4. PAULSON, W. L., Review of Test Procedures. Lucrările Universității Cincinatti, 9, 1978, p. 600.
5. PFEFFER, J. H., HART, P. M. și SCHMIDT, L. A., Field Evaluation of Aerators in Activated Sludge Systems. Lucrările Congresului al 23-lea de ape uzate, Uiversitatea Purdue, 1968, p. 82.
6. ROBESCU, D. și PETROVICI, T., Hidrotehnica, 7, 1980, p. 28.
7. * * * Metodologie pentru determinarea performanțelor aeratoarelor cu rotor. Consiliul Național al Apelor, București, 1977.

Intrat în redacție: 1. IV. 1983

TEODOR HODIŞAN, ELENA MORARU şi CANDIN LITEANU

Utilizarea amestecurilor de faze staţionare la separarea unor aminoacizi

În cromatografia pe strat subţire, posibilităţile de modificare a fazei mobile sînt indiscutabil mai numeroase, decît cele de modificare a fazei staţionare, aceasta datorîndu-se, pe de o parte, numărului mare de solvenţi ce pot fi utilizaţi ca eluenţi, iar pe de altă parte, uşurinţei de realizare a amestecurilor dorite.

Amestecînd doi sau mai mulţi adsorbanţi, pot fi obţinute straturi care prezintă caracteristici comune acestor adsorbanţi, putîndu-se obţine, de la caz la caz, separări mai bune. În acest mod poate fi reglată, de fapt, capacitatea de reţinere a fazei staţionare. În literatura de specialitate se găsesc lucrări în care s-au folosit frecvent amestecuri de faze staţionare în scopul creşterii capacităţii de separare. Astfel, Bancher şi colaboratorii [1] au separat 16 aminoacizi pe straturi de silicagel-kieselgur (4:11 şi 1:1), utilizînd cinci sisteme de eluţie. Separările obţinute au fost satisfăcătoare.

Nash şi colaboratorii [2] au utilizat amestecul de silicagel—kieselgur G (1:3) în vederea separării unor zaharuri, care prezintă dificultăţi la separarea pe faze staţionare individuale.

Printre altele, s-au mai folosit următoarele amestecuri: silicagel G + poliamidă MN + celuloză MN-300 GF_{254} pentru separarea fenolilor, polifenolilor şi a aminofenolilor [3], poliamidă + kieselgur, pentru separarea coloranţilor galbeni alimentari de cei roşii [4], silicagel G + kieselgur G, pentru separarea erbicidelor clorurate [5], silicagel G + kieselgur G (1:3), pentru separarea acizilor bibazici alifatici [6] etc.

În această lucrare s-a efectuat un studiu privind influenţa unor cantităţi crescute dintr-un sorbant asupra gradului de separare a unui amestec de aminoacizi. În acest sens, s-au studiat amestecuri de: silicagel + kieselgur, celuloză + kieselgur şi silicagel + celuloză, în diferite proporţii, utilizînd de fiecare dată acelaşi sistem de fază mobilă.

Partea experimentală

S-a luat în studiu amestecul format din următorii aminoacizi: L-triptofan, L-leucină, L-valină, L-alanină, L-arginină şi acid glutamic. Din soluţia de 1% în apă şi cîteva picături de *i*-propanol, s-au aplicat, pe plăcile cu straturi subţiri preparate, 3 µl probă. Plăcile au fost preparate în mod obişnuit, cu un aparat manual de întins straturi pe plăci de sticlă, cu o grosime a straturilor de 0,25 mm, remarcînd faptul că, întrucît atît celuloza, cît şi kieselgurul fac o „priză" foarte bună, nu a fost necesar să se adauge liant, numai în cazul plăcilor de silicagel pur. Totodată, mai trebuie remarcat faptul că atît silicagelul, cît şi kieselgurul utilizat sînt produse indigene, primul testat de mai mult timp, iar kieselgurul este utilizat de autori de cîtva timp, obţinîndu-se bune rezultate în cazul zaharurilor [7, 8] şi al aminoacizilor [9].

Ca eluent, s-a utilizat sistemul: *n*-butanol — acid acetic — apă (4:1:5 v/v), iar developările au fost efectuate în cameră

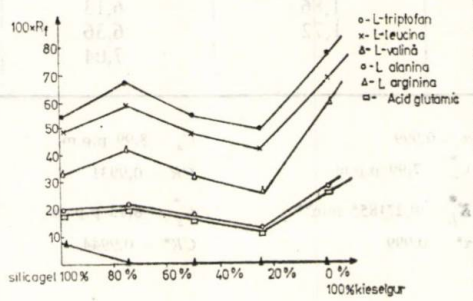


Fig. 1. Valorile $R_f \times 100$ ale aminoacizilor în funcţie de compoziţia fazei staţionare: silicagel 100%; silicagel + 25% kieselgur; silicagel + 50% kieselgur; silicagel + 75% kieselgur şi kieselgur 100%. Faza mobilă: *n*-butanol — acid acetic—apă (4:1:5 v/v).

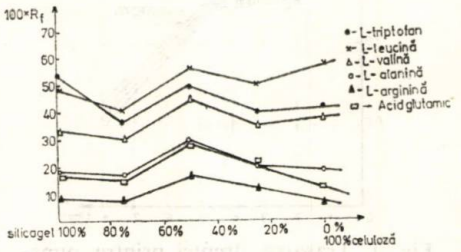


Fig. 2. Valorile $R_f \times 100$ ale aminoacizilor în funcţie de compoziţia fazei staţionare: silicagel 100%; silicagel + 25% celuloză; silicagel + 50% celuloză; silicagel + 75% celuloză şi celuloză 100%. Aceeaşi fază mobilă ca la figura 1.

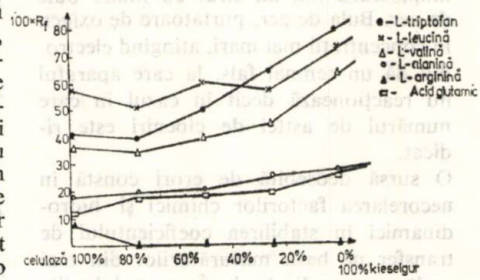


Fig. 3. Valorile $R_f \times 100$ ale aminoacizilor în funcţie de compoziţia fazei staţionare: celuloză 100%; celuloză + 25% kieselgur, celuloză + 50% kieselgur; celuloză + 75% kieselgur şi kieselgur 100%. Aceeaşi fază mobilă ca la figura 1.

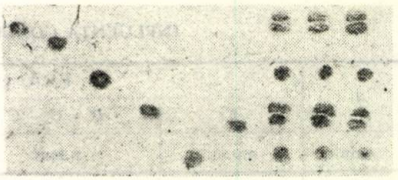


Fig. 4. Cromatograma aminoacizilor: *1*—L-triptofan; *2*—L-leucină; *3*—L-valină; *4*—L-alanină; *5*—L-arginină; *6*—acid glutamic şi *7*—amestecul lor. Faza staţionară: kieselgur + 25% celuloză. Faza mobilă la fel ca şi la figura 1.

N saturată. În toate cazurile, distanţa de migrare a fost de 12 cm.

Ca agent de vizualizare s-a folosit o soluţie de ninhidrină 0,4 M în *n*-butanol-acetonă (1:1 v/v). 5 cm^3 din această soluţie au fost adăugaţi la 200 cm^3 fază mobilă; după eluţie, plăcile au fost introduse în etuvă la 80°C, timp de 5 minute, aminoacizii apărînd coloraţi în violet.

Rezultate experimentale şi discuţii

Rezultatele obţinute pentru cele trei faze staţionare individuale, precum şi pentru diferite amestecuri de cîte două suporturi, sînt prezentate în figurile 1—3. Din analiza acestor figuri, precum şi din analiza plăcilor cromatografice (întrucît unele zone sînt mai apropiate decît altele pe figură şi cu toate acestea primele apar pe placă net separate comparativ cu cele din urmă; acest lucru se datoreşte faptului că primele zone au o formă eliptică, elipsa fiind foarte turtită perpendicular pe direcţia de migrare a fazei mobile.), se constată că există o singură combinaţie de două suporturi (kieselgur + 25% celuloză), în care se realizează o separare totală, cantitativă a celor şase componenţi ai amestecului. Acest lucru este ilustrat, de altfel, în figura 4, care redă cromatograma obţinută pe suportul menţionat.

Sînt uşor de sesizat inversiunile de retenţie ale unor componenţi pe unele combinaţii de fază staţionară.

În concluzie, se poate aprecia că într-adevăr, în unele cazuri, combinaţiile de fază staţionară conduc la creşterea gradului de separare a unor amestecuri de substanţe.

Bibliografie

1. BANCHER, E., SCHERZ, H. şi PREY, V., Microchim. Ichnoanal. Acta, 1963, p. 712.
2. NASH, C., SCOBELL, H. D., HAN-TAI şi FISHER, E. E., Anal. Chem., **40**, 1968, p. 207.
3. JOSCHER, H. J. şi MILLER, S. J., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 3 296.
4. HUNG-CHECH-CHIANG, SHOOU-LII-LIN, J. Chromatog., **44**, 1969, p. 203.
5. ABBOT, D. C., BUTING, J. A., THOMSON, J., Analyst, **90**, 1965, p. 356.
6. SHOSHI MIYAZAKI, YASNO SUHARA., TODASHI, KOBOYASHI, J. Chromatog. **39**, 1969, p. 88.
7. MORARU, E., HODIŞAN, T. şi SÂRBU, C., Rev. Chim., Bucureşti, **33**, nr. 6, 1982, p. 550.
8. MORARU, E., CIOROMELA, M. şi HODIŞAN, T., Rev. Chim., Bucureşti, **33**, nr. 9, 1982, p. 857
9. HODIŞAN T., MORARU E., SÂRBU C., Studia, Univ. „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca, Chemia, **26**, nr. 2, 1981, p. 57.

Intrat în redacţie: 17. III. 1982

Dr. chim. TEODOR HODIŞAN şi prof. dr. doc. chim. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeş Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Dr. chim. ELENA MORARU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe în comerțul mondial de îngrășăminte cu azot

Pe plan mondial, în ultimii ani comerțul de îngrășăminte cu azot a marcat o tendință de scădere, determinată, în mare măsură, de criza economică mondială.

În paralel cu această tendință, au apărut și modificări în poziția multor țări, în ceea ce privește comerțul mondial de îngrășăminte cu azot, în sensul că, în timp ce unele țări, care cu ani în urmă erau exportatoare de îngrășăminte, în ultimii doi ani, au devenit importatoare, iar alte țări, inițial importatoare, au devenit exportatoare.

În sfîrșit, o a treia categorie de țări, mari importatoare în trecut, au sistat, în ultimul timp, cel puțin temporar, importul de îngrășăminte cu azot.

Conform datelor publicate de FAO, în anul 1982, importul mondial de îngrășăminte cu azot a reprezentat, în anul 1982, 29% din consumul total mondial, față de 30%, în anii 1979 și 1980.

Importul mondial de îngrășăminte cu azot, care a crescut continuu pînă în anul 1981, atingînd 17,8 mil. t N, a început să scadă, în anul 1982, la 17,4 mil.t, iar pentru anul 1983, conform unor date preliminare, a scăzut la 16,9 mil. t.

Pînă în anii '80, țările vest-europene constituiau, împreună, cel mai mare exportator de îngrășăminte cu azot. Prețul ridicat al hidrocarburilor și prețurile relativ reduse ce se oferă pe piață îngrășămintelor cu azot și, în special, amoniacului au dus la situația ca aceste țări să devină importatoare. Cu toate că, în anul 1982, exportul de îngrășăminte azotoase al acestor țări a atins 800 000 t N, importul a atins 1,4 mil. t N, așa încît importul net a atins 600 000 t N.
Acest import a fost determinat de reducerea, în anul 1982, a producției de amoniac, în țările vest-europene, cu 18%. Într-o situație similară, se găsesc și țările mari exportatoare de îngrășăminte azotoase, din Extremul Orient. Astfel, Japonia și Coreea de Sud au redus, în 1982, exportul de îngrășăminte cu azot, la sub jumătatea celui realizat în anul 1980.

În Coreea, producția de amoniac a fost redusă de la 1 mil.t N în 1980, la 500 000 t N, în 1982, iar exportul, de la 300 000 t N, în 1980, la zero, în 1982.

În alte țări mari consumatoare de îngrășăminte cu azot, importul s-a redus, în ultimii doi-trei ani, ca urmare a creșterii producției proprii de îngrășăminte. Astfel, în India, unde producția de amoniac a crescut de la 2 mil. t N, în anul 1980, la 3 mil. t N, în 1982, importul de îngrășăminte, în a l 19 , nu a depășit 0,5 mil. t N.

În Pakistan și Bangladesh, creșterea rapidă a propriilor capacități de producție a dus, de asemenea, la o substanțială reducere a importului de îngrășăminte azotoase.

În perspectiva imediată, producția de îngrășăminte cu azot va continua să crească în aceste țări, importul urmînd a se reduce, an de an.

Brazilia și-a redus, de asemenea, importul de îngrășăminte cu azot cu o treime, în anii 1981—1982, atît datorită punerii în funcțiune a unor noi capacități de producție, cît și datorită situației economice grele prin care trece această țară.

În Mexic, producția proprie de îngrășăminte cu azot a crescut, de asemenea, foarte repede, de la circa 1,5 mil. t N, în anul 1980, la peste 2 mil. t N, în anul 1982. În această țară, în aceeași perioadă, și consumul intern de îngrășăminte a crescut, creînd, totuși, disponibilități pentru export.

Cea mai accelerată dinamică de creștere a producției, a consumului și a exportului de îngrășăminte cu azot au cunoscut-o, în ultimii ani, țările socialiste, din răsăritul Europei. Astfel, consumul de îngrășăminte cu azot al acestor țări a crescut, de la 10,8 mil. t N, în 1975, la 13,6 mil. t N, în 1982, iar exportul, de la 1,7 mil. t N, la 4,5 mil. t N, în aceeași perioadă.

Ca urmare a acestei dezvoltări, ponderea exportului acestor țări în exportul mondial de îngrășăminte azotoase a crescut, de la 17%, în anul 1975, la peste 25% în anul 1982, situație în care ponderea exportului de îngrășăminte cu azot al țărilor capitaliste a scăzut, continuu.

În prezent, țările socialiste est-europene livrează circa 12% din îngrășămintele cu azot consumate în celelalte țări, în timp ce, în anul 1975, ponderea acestora nu reprezintă decît 5%.

În S.U.A., costul ridicat al amoniacului a dus la o importantă scădere a producției acestuia, în ultimii ani, de la 17,40 mil. t, în 1981, la 15,96 mil. t, în 1982, și la 12,6 mil. t, în anul 1983. Numai în anul 1982, au fost închise instalații de amoniac cu o capacitate de producție de peste 4,5 mil. t, iar, în anul 1983, au fost închise, temporar, alte instalații, totalizînd o capacitate de producție de 4 mil. t/an.

Ca urmare a acestei situații, balanța de export a îngrășămintelor cu azot din S.U.A. a devenit, în anul 1983, negativă. Importul de îngrășăminte cu azot (inclusiv amoniacul) s-a menținut constant în ultimii trei ani (la circa 2,25 mil. t N/an), în timp ce exportul s-a redus, de la 2,7 mil. t N, în 1981, la sub 1,8 mil. t N, în 1983. S.U.A. importă, în principal, amoniac din Mexic, Trinidad și Venezuela. De asemenea, importă uree la nivel de peste 1,4 mil. t, în anul 1983.

Pentru anii 1984—1985, se întrevede o creștere a consumului mondial de îngrășăminte cu azot și, în paralel cu aceasta, și o redresare a comerțului mondial de îngrășăminte cu azot, inclusiv amoniac.

În această situație, se întrevede o creștere a importului de îngrășăminte azotoase, în țările vest-europene, în paralel cu o reducere a exportului acestor produse din Japonia. Țări ca Brazilia și India vor continua să-și reducă importul, pe măsura dezvoltării capacităților proprii de producție, iar țările socialiste din răsăritul Europei vor spori exportul de îngrășăminte cu azot în țările vest-europene și în Asia. S.U.A. se prevede a-și extinde, în anul 1984, volumul importului și a reduce exportul, principalele țări din care va importa amoniac și îngrășăminte cu azot fiind Canada, Mexic, Trinidad și Venezuela. Principalul produs de import pentru țările vest-europene se prevede a fi ureea.

Dintr-un studiu privind evoluția consumului și a producției de uree pe plan mondial, efectuat de compania British Sulphur, a rezultat că, pînă în anul 1986/87, vor fi puse în funcțiune, pe plan mondial, alte noi șapte instalații, iar, pînă în anul 1992/93, alte 20 de instalații, care, conform balanțelor întocmite, nu vor acoperi pe deplin consumul mondial de uree, așa încît se întrevăd și alte capacități suplimentare.

Pe baza datelor comunicate de diverse țări și companii privind consumul și producția de uree, se întrevede următoarea balanță în mil. t N/an:

	1986/87	1992/93
— Producția mondială	31	38
— Consum total	32	42
— Deficit anual	1	4

Din consumul mondial de uree, se prevede că numai 80% va fi utilizată direct, ca îngrășămînt, restul fiind utilizată, atît la fabricarea rășinilor ureoformaldehidice și a melaminei, cît și sub formă de adaos la îngrășămintele complexe, sau la cele cu solubilizare lentă, precum și la prepararea soluțiilor de uree — azotat de amoniu.

Fert. Intern. nr. 171/1983

M. L.

Unele tendințe de restructurare a producției în rafinării

Economia de energie ce se impune pe plan mondial a generat tendințe de reducere a consumului de hidrocarburi provenit din țiței, în toate țările mari consumatoare, și a înlocuirii acestora cu alte resurse energetice (cărbunele, gazele naturale, energia nucleară, precum și alte surse neconvenționale), oriunde a fost posibil, și, în special, la obținerea energiei electrice și termice. Un singur mare sector consumator de energie nu a putut trece la renunțarea la consumul de hidrocarburi, și anume, cel al transporturilor rutiere.

În această situație, rafinăriile au fost constrînse să își restructureze producția, asigurînd o cantitate de benzină cît mai mare pe tona de țiței prelucrat.

O analiză efectuată asupra structurii producției rafinăriilor de țiței din S.U.A. a dus la concluzia că, în perioada 1979—1982, randamentul în benzină al unei tone de țiței prelucrat a crescut, de la 43%, în 1979, la 46,4%, în 1982, necesarul de benzină auto fiind determinat de consumul acesteia de către autoturisme. Pentru comparație cu ponderea producției de benzină pe tona de țiței, trebuie arătat că, în rafinăriile menționate, materiile prime petrochimice au o pondere ce a scăzut, de la 4,7%, în 1979, la 3,6%, în 1982, din cantitatea de țiței prelucrată.

În această situație, a apărut necesară o analiză a evoluției producției de autoturisme și a perspectivelor de reducere a consumului de benzină al acestora.

Trebuie subliniat faptul că, în ultimul deceniu, costul transportului cu autoturismul a crescut simțitor, datorită, în principal, creșterii prețului benzinei. Ca urmare a acestei situații, constructorii de automobile, pentru a-și putea menține fabricile în funcțiune și a asigura, totodată, și desfacerea acestora, au luat o serie de măsuri, printre care, sînt de menționat următoarele:

— realizarea unor autoturisme mai mici, cu consum mai redus de benzină, introducerea unor echipamente electronice pentru alimentarea și aprinderea carburanților în motoare, creșterea raportului de compresie, pentru îmbunătățirea procesului de combustie, realizarea unor motoare diesel mai silențioase, pentru introducerea lor la autoturismele de mic litraj, îmbunătățirea randamentelor de transmisie la roți și creșterea numărului de viteze, îmbunătățirea formei aerodinamice a autoturismelor, în vederea reducerii consumului de combustibil la viteze mari, reducerea greutății autoturismelor, prin înlocuirea oțelului uzual cu oțeluri speciale sau materiale plastice etc.

În paralel cu toate aceste măsuri, se efectuează ample studii pentru înlocuirea, cel puțin parțială, a benzinei cu metanol sau etanol, precum și realizarea de automobile electrice, fiecare din aceste noi soluții prezentînd atît avantaje, cît și dezavantaje.

Dintr-un studiu recent, întocmit de organizația economică pentru cooperare și dezvoltare, cu privire la creșterea vînzărilor de autoturisme pe plan mondial, în perioada 1970—2000, rezultă că indicele mediu anual de creștere, în deceniul 1970—1980, a fost de 2,4%, iar, în celelalte două decenii următoare, se prevede a nu deiași 2%, anual.

Pe zone geografice, desigur, acest indice se prezintă foarte diferențiat, de la 0,7—0,8%, anual, în perioada 1980—2000, în America de Nord, și 1,3—1,4%, în Europa de Vest, la 4,3—2,2%, anual, în Asia, și la 2,4—4,2%, în estul Europei. Numărul total de autoturisme în circulație, pe plan mondial, conform aceluiași studiu va spori, de la 30,5 mil., în 1979, la 35,2 mil., în 1985, la 38,1 mil., în 1990, și, respectiv, la 46,6 mil., în anul 2000.

Această creștere, desigur, nu se va realiza numai pe bază de benzină, dar experții apreciază că, pînă la sfîrșitul acestui secol, benzina va continua să fie utilizată, cel puțin drept combustibilul cu ponderea cea mai mare în consumul autoturismelor, așa încît rafinăriile vor continua să fie solicitate pentru a obține o cantitate cît mai mare de benzină pe tona de țiței prelucrat.

În condițiile actuale, în care o serie de țări ce dețin importante zăcăminte de țiței ce se extrage cu costuri mici și care și-au construit capacități mari pentru prelucrarea acestuia, unele țări vest-europene, lipsite de zăcăminte proprii de țiței, își reduc capacitatea de prelucrare a rafinăriilor existente, importînd benzina din țările din prima categorie. Astfel, capacitatea totală a rafinăriilor din R. F. Germania s-a redus, de la 150 mil. t/an, în 1978, la 119 mil. t/an, în 1983, reducere care abia asigură un indice de utilizare a capacităților de producție în funcțiune de 60%.

În Italia, în anul 1983, indicele de utilizare a capacității totale de prelucrare a rafinăriilor în funcțiune abia a atins 56%.

Într-o situație deosebită se află Anglia, unde, ca urmare a creșterii volumului extracției de țiței și gaze naturale din Marea Nordului, a crescut și indicele de utilizare a rafinăriilor, precum și volumul exportului de țiței, care a atins, în anul 1983, 60 mil. t.

Consumul total de resurse energetice al Angliei a scăzut, în anul 1983, cu 1%, din care, 3% în industria de prelucrare, 10% în industria siderurgică, 1% în consumul casnic, și sub 1% în restul industriei. Consumul de energie în sectorul de transporturi a crescut cu 2%.

Hydroc. Proc. 9/1983

M. L.

Unele tendințe de ameliorare a producției industriei chimice pe plan mondial

Încă de la sfîrșitul celui de-al doilea semestru al anului 1983, în tot mai numeroase subramuri ale industriei chimice, au apărut unele tendințe de ameliorare a situației, după șocul pe care l-au suferit în anii 1981—1983, tendințe ce s-au manifestat atît prin creșterea cererilor de produse cît și printr-o ușoară redresare a prețurilor produselor chimice. Astfel, în industria de îngrășăminte chimice, care, în anii 1981—1982, a suferit cea mai puternică recesiune din ultimii 50 de ani, se prevede ca, începînd cu anul acesta, consumul să crească, în următorii trei ani, cu o medie anuală de minimum 7%, ca urmare a necesităților de hrană ce există pe plan mondial, precum și a epuizării stocurilor existente de cereale, în unele țări mari producătoare, care și-au restrîns culturile în anii trecuți.

Un consumator de îngrășăminte chimice cu un potențial de consum limitat doar de posibilitățile de plată a acestora, îl constituie continentul african, în care numai zece state au ajuns să folosească 10 kg de elemente nutritive pe locuitor și an, în timp ce consumul mediu mondial de substanțe nutritive, sub formă de îngrășăminte chimice, este 80 kg/an pe locuitor.

Alți consumatori de mari proporții sînt și țările din Asia și din America de Sud, unde, de asemenea, consumul real de îngrășăminte chimice este sub necesar.

În aceste țări, se manifestă o tendință foarte susținută de dezvoltare a unei industrii proprii de îngrășăminte chimice. Astfel, în India, a început construcția a șase noi instalații de amoniac, de cîte 1 350 t/zi fiecare, și a tot atîtea instalații de uree, cu o capacitate de producție de 2 250 t/an, fiecare, al căror volum de investiții este apreciat la 5,6 mrd. dolari. De asemenea, în India, se construiesc, în paralel, 11 instalații noi de îngrășăminte fosfatice, astfel ca, la sfîrșitul anului 1985, producția totală de îngrășăminte cu azot a Indiei să atingă 6 mil. t N și 2,3 mil. t P_2O_5.

Experții apreciază că, în anul 1984, creșterea consumului de îngrășăminte chimice, pe plan mondial, va fi stimulată și de tendința de creștere a prețului cerealelor. În această situație se întrevede și o creștere a prețului îngrășămintelor cu azot, și, în mod deosebit, a fosfatului de amoniu, care va duce atît la creșterea indicelui de utilizare a capacităților de producție existente, cît și la o îmbunătățire a eficienței instalațiilor.

Dar nu numai în industria de îngrășăminte chimice se manifestă această tendință de redresare, ci și în alte subramuri ale industriei, chimice. Astfel, producătorii vest-europeni de produse clorosodice apreciază că și în această subramură au apărut tendințe nete de redresare. În ceea ce privește

consumul de clor, acesta manifestă o ușoară tendință de creștere, ca urmare a faptului că principalul consumator (policlorura de vinil) are asigurată o piață de desfacere. În ceea ce privește consumul de hidroxid de sodiu, ca urmare a scăderii stocurilor din vara trecută și a unei redresări a producției de aluminiu, precum și a industriei hîrtiei și celulozei, se consideră că și acesta va crește, în același ritm cu cel al clorului. De altfel, încă din ultimul trimestru al anului trecut, atît la clor cît și la hidroxidul de sodiu, prețurile au marcat o ușoară tendință de creștere.

Un alt exemplu de tendință de redresare, de data acesta în industria petrochimică, îl constituie polipropilena, care a cunoscut, încă din anul 1983, atît o creștere a consumului cît și o creștere a prețului de vînzare. Astfel, în anul trecut exportul de polipropilenă a țărilor vest-europene a depășit 400 000 t, față de 360 000 t, în anul 1982. Creșterea consumului de polipropilenă a dus, încă din anul trecut, la o creștere a gradului de utilizare a capacităților de producție instalate, de la 90%, la începutul anului, la 96—97%, spre sfîrșitul lui. În anul 1984, se apreciază că cererea de polipropilenă va fi și mai susținută, așa încît, pentru anii 1985—86, apare necesară punerea în funcțiune a unor noi capacități de producție.

Toate aceste exemple, precum și încă multe altele, ca, de pildă, redeschiderea, în Italia, a două instalații de acetat de celuloză, aparținînd companiei Montedison, sau redeschiderea, în Anglia, a unei instalații de 150 000 t/an acid tereftalic, nu trebuie, însă, să ducă la falsa concluzie că procesul de recesiune din industria chimică, generat de criza economică mondială, a dispărut, și că, în țările capitaliste dezvoltate, nu trebuie continuate eforturile, pentru raționalizarea producției industriei chimice. Aceasta a fost, de altfel, și una din concluziile ce s-au desprins la simpozionul ce a avut loc sub egida Asociației Europene Petrochimice, în ultimul trimestru al anului 1983, la Monte Carlo.

Cu același prilej, s-a subliniat că eforturile depuse de producătorii vest-europeni de etilenă, pentru a reduce, în anii 1982 — 1983, capacitățile de producție, cu 1,5 mil. t/an, pentru a atinge 14,6 mil. t, nu sînt suficiente. În anii 1983—84, s-au mai pus în funcțiune, în țările vest-europene, noi capacități de producție de etilenă, de circa 500 000 t/an, așa încît este necesară o nouă raționalizare a capacităților de producție a etilenei, în aceste țări, prin reducerea lor, cu încă 1 600 000 t/an, situație în care se va putea ajunge la un indice de utilizare a capacităților de producție în funcțiune, de 75—90%. Acțiuni similare de raționalizare sînt necesare în țările vest-europene, în cea de-a doua jumătate a acestui deceniu, și la derivații etilenei, pentru a se ajunge, de asemenea, la un grad rațional de utilizare a capacităților rămase în funcțiune. Pe această linie, după unii experți, excedentul cel mai mare de capacități de producție instalate îl prezintă polietilena de densitate mare (26%), polistirenul (17%) și oxidul de etilenă (20%).

Pierderile materiale generate de excedentul de capacități de producție din țările vest-europene, din ultimii ani, duc la situația ca noile investiții, ce se vor mai realiza în acest domeniu, să se facă cu foarte multă prudență și, în principal, să fie axate pe înlocuirea unor instalații vechi, ineficiente, cu altele noi, cu o eficiență economică net superioară.

ECN 1098—1101/1983

M. L.

Perspective în industria metanolului

Producția de metanol a crescut, pe plan mondial, în mod spectaculos, în ultimii ani, întrucît acesta poate fi utilizat atît drept combustibil, ca înlocuitor parțial al benzinei, cît și ca materie primă de bază, în industria de sinteză organică, în locul fracțiunilor petroliere. Ca urmare a acestor noi posibilități, în țările care dispun de zăcăminte importante de gaze naturale, de cărbuni sau de biomasă s-au construit mari capacități de producție, atît pentru nevoile proprii, cît și pentru export. În această situație, se află Uniunea Sovietică, Canada, Arabia Saudită, Libia și altele. Producția mondială de metanol, în anul 1982, a atins 14,5 mil. t, iar consumul numai 11 mil. t. În anul 1983, se apreciază că, pe plan mondial, au fost puse în funcțiune noi instalații, avînd o capacitate totală de producție de circa 2,1 mil. t/an, iar, în perioada 1984—1986, se estimează că vor fi puse în funcțiune alte noi capacități de producție, totalizînd 6,7 mil. t/an, așa încît, la sfîrșitul anului 1986, capacitatea totală mondială de producție a metanolului se estimează că va atinge 23,3 mil. t/an.

Conform acelorași estimări, consumul mondial de metanol va cunoaște un indice mediu anual de creștere de numai 8%, atingînd, în anul 1986, 15 mil. t, în acesta nefiind inclus consumul de metanol ce ar putea fi folosit drept combustibil la automobile, care ar putea rivaliza cu cel destinat industriei chimice.

Astfel, numai în S.U.A., compania Ford a inițiat un amplu program de cercetare, privind înlocuirea benzinei cu metanol, care, în anul 1983, a trecut în faza de experimentare, pe scară mare. În cadrul acestui program, compania Ford a modificat 1500 de motoare cu capacitate de 1,6 l, cu care urmează să echipeze, într-o primă etapă, 587 de autoturisme de tipul Escort, pentru a funcționa cu un amestec de 90% metanol și 10% benzină neetilată. Printre modificările aduse figurează modificarea cilindrilor, în vederea creșterii raportului de compresie, utilizarea nichelului la confecționarea carburatorului, precum și realizarea rezervorului și a circuitului de combustibil din materiale anticorozive. Testele cu noile mașini ce vor funcționa, practic, cu metanol se fac în S.U.A., Canada, Suedia, Olanda și Norvegia, pentru a se determina posibilitățile de utilizare a noilor motoare în condiții climatice diferite. Încercări de utilizare a metanolului în amestec cu benzină se fac, în paralel, și de alte companii producătoare de autoturisme.

Unii experți nord-americani apreciază că, în industria de automobile, vor avea loc, în următorii ani, schimbări profunde, metanolul devenind combustibilul viitorului.

Deși consumul de metanol pe kilometru parcurs este mai mare decît cel de benzină, specialiștii afirmă că metanolul este competitiv, întrucît costul acestuia nu depășește 60% din cel al benzinei neetilate și orice eventuală nouă creștere a prețului țițeiului va grăbi extinderea utilizării lui ca înlocuitor al benzinei.

În Uniunea Sovietică, s-a întocmit un amplu program de dezvoltare a producției de metanol, în vederea utilizării acestuia în locul fracțiunilor petroliere, ca materie primă de bază în industria chimică. Pentru dezvoltarea producției de metanol, se vor folosi, ca materii prime, cărbunele de toate tipurile, gazele naturale și biomasa.

Consumul de metanol pentru obținerea de proteine monocelulare va crește, de la 600 000 t, în anul 1990, la 6 mil. t, în anul 2000. O importantă cantitate de metanol (circa 170 000 t/an) va fi utilizată la fabricarea acizilor formic și acetic, iar consumul de metanol destinat producției de antidăunători va spori, de la 30 000 t/an, la 57 000 t/an, în 1990. La Saratov, a început construcția unei noi instalații de acid formic de 40 000 t/an, pe baza unui procedeu propriu, prin intermediul formiatului de metil.

În ceea ce privește producția de acid acetic, în prezent, sînt în curs de construcție două instalații de 900 000 t/an, fiecare pe baza procedeului Monsanto, pornind de la metanol. Pentru acoperirea necesarului intern și pentru crearea unor disponibilități de export, în Uniunea Sovietică, se desfășoară un amplu program de dezvoltare a producției de metanol, care constă atît din modernizarea instalațiilor existente, cît și din construirea a numeroase noi capacități de producție. Astfel, în anul 1983, s-au pus în funcțiune două noi instalații de metanol, avînd fiecare o capacitate de producție de 2 500 t/an, amplasate la Tomsk și Qubakha, iar, în prezent, se construiesc alte două noi instalații similare, din care una pe bază de gaze naturale și alta pe bază de cărbune.

Orientarea generală spre metanol atît a constructorilor de automobile, cît și a industriei de sinteză organică, a generat, cum era și firesc, un amplu volum de cercetări și în dome-

niul sintezei metanolului, în vederea găsirii unor noi tehnologii, menite să reducă costurile acestuia, întrucît, în ultima analiză, costul metanolului va frîna sau va accelera extinderea utilizării lui, în domeniile amintite.

Printre noile procedee date publicităţii, prezintă interes procedeul Institutului Francez al Petrolului (IFP) comunicat la Londra, la ultimul Congres Mondial al Petrolului, ce a avut loc la sfîrşitul anului 1983.

Acest procedeu permite obţinerea metanolului, în amestec cu alcooli superiori, amestec ce poate fi utilizat, fie ca înlocuitor al benzinei, fie în industria de sinteză organică. Autorii procedeului afirmă că acesta este economic, pornind de la gazul de sinteză, la o capacitate de producţie de 600 000 t/an. În mod deosebit, la folosirea metanolului drept combustibil în motoare, în amestec cu benzină, o dificultate, încă neînlăturată, constă din tendinţa de separare a celor doi componenţi, ca urmare a formării dopurilor de vapori, în circuitul de alimentare. Noul procedeu IFP, care duce la obţinerea, în amestec, a metanolului cu alcoolii superiori, permite utilizarea directă a acestuia, fără adaos de benzină, aşa încît riscul separării este înlăturat.

În condiţiile de climă a Europei, autorii apreciază că, la un amestec de 80—85% metanol şi 15—20% alcooli superiori, nu apar probleme de separare, cînd acesta este folosit ca înlocuitor al benzinei.

Procedeul IFP permite, prin folosirea unor catalizatori foarte activi, obţinerea metanolului şi a celorlalţi alcooli superiori la presiuni joase, conţinutul în alcooli superiori al amestecului putînd fi variat în limite destul de largi, în funcţie de necesitate.

Catalizatorul folosit este un amestec omogen de oxizi de cupru şi cobalt, plus unul din oxizii metalelor din grupa I sau II şi a unui oxid din următoarele metale: aluminiu, ceriu, crom, fier, lantan, mangan, praseodim, neodim, itriu sau zinc.

Ponderea alcoolilor superiori în amestecul de alcooli rezultaţi poate varia, între 20 şi 50%, în funcţie de modificările ce se fac în compoziţia catalizatorului. Din proces, ca subproduse, rezultă hidrocarburi, esteri şi cetone. Procesul este puternic exoterm şi preluarea căldurii de reacţie trebuie asigurată, în condiţii corespunzătoare.

În mod uzual, la un raport dintre hidrogen şi oxid de carbon de 2—2,5, în gazul de sinteză, la un conţinut în bioxid de carbon de 0—10% şi la o temperatură de lucru de 260 — 320°C, compoziţia amestecului de alcooli rezultaţi, variază între următoarele limite:

— metanol, %	50—70
— etanol, %	16—23
— *n*-propanol, %	8—14
— *n*-butanol, %	4—7
— *n*-pentanol, %	2—3
— alcooli superiori, %	1,5—3

Catalizatorul utilizat în proces are o rezistenţă mecanică deosebită, aşa încît poate fi folosit în condiţii severe, inclusiv sub forma unor granule în faza lichidă, sau sub formă de şlam, cînd este fin divizat.

Gradul de conversie a oxidului de carbon şi a hidrogenului la alcooli este limitat, cel puţin în parte, de considerente termodinamice, considerentul cel mai important, din punct de vedere practic, fiind eliminarea căldurii.

Din această cauză, procesul este optimizat printr-un control permanent al patului de catalizator. Pentru preluarea căldurii de reacţie din reactor, se poate folosi fie un reactor multitubular, cu răcire indirectă, fie un reactor multistrat, echipat cu sistem de răcire rapidă a fiecărui strat.

Pentru capacităţi de producţie mari şi pentru atingerea unui grad de conversie de 90%, se folosesc două reactoare adiabatice multistrat, montate în serie, cu dispozitive de răcire intermediară.

Întrucît randamentul de conversie a gazelor la o trecere este mic (12—18%), este necesar un grad mare de recirculare a gazelor nereacţionate.

Amestecul brut de alcooli rezultat din proces conţine între 5 şi 35% apă, în funcţie de condiţiile de reacţie folosite. Eliminarea apei şi purificarea alcoolilor se realizează prin distilare extractivă, cuplată cu distilare heteroazeotropică. În proces, ca agent de extracţie, se utilizează dietilengli. colul, acesta dovedindu-se a fi cel mai bun compromis între selectivitate, stabilitate termică şi costuri.

În prima coloană de distilare, se separă, pe la partea superioară a acesteia, un amestec de metanol, etanol şi propanol, în timp ce pe la baza coloanei, se evacuează apa în amestec cu alcooli superiori şi cu dietilenglicolul folosit ca solvent. Într-o a doua coloană, pe la partea superioară a acesteia, se separă apa şi alcoolii superiori, în timp ce pe la baza ei se recuperează solventul.

Vaporii ce se evacuează din cea de a doua coloană sînt condensaţi în două trepte, pentru a se forma o fracţie bogată în alcooli superiori şi o fracţie apoasă. Faza bogată în alcooli superiori se purifică într-o a treia coloană, iar faza apoasă se purifică într-o a patra coloană, pentru recuperarea alcoolilor reziduali.

Solventul recuperat de la cea de-a doua coloană este supus deshidratării, sub atmosferă de hidrogen, într-un circuit închis.

Un complex industrial destinat obţinerii alcoolilor prin procedeul descris, folosind ca materie primă cărbunele, constă din următoarele instalaţii:

— gazeificarea cărbunilor;
— conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon;
— separarea bioxidului de carbon;
— instalaţia IFP, de obţinere a alcoolilor.

Pe aceeaşi platformă, se poate include şi o instalaţie convenţională de metanol, care asigură întregii platforme o mare flexibilitate, transformînd gazele de sinteză rezultate prin gazeificarea cărbunilor fie în metanol pur (cu preponderenţă), fie în amestecul de alcooli menţionat (cu preponderenţă), în funcţie de cerinţele pieţei.

Analiza economică prezentată de autorii procedeului IFP a constat din comparaţia făcută între o instalaţie de alcooli conţinînd 30—40% alcooli C_2—C_6 din gaze naturale, avînd o capacitate de producţie de 1800 t/zi şi cea mai economică instalaţie de metanol cu destinaţia combustibil, la o capacitate de producţie egală şi folosind aceleaşi materii prime (gazele naturale), în preţuri vest-europene, la mijlocul anului 1983.

Din datele prezentate, rezultă următoarele:

Valoarea investiţiilor creşte, de la 164 mil. dolari, în cazul metanolului, la 298 mil. dolari, în cazul instalaţiei IFP. Aceasta se datoreşte, în principal, aproape dublării valorii investiţiilor, la limita bateriei, care creşte, de la 121 mil. dolari, în cazul metanolului la 220 mil. dolari, în cazul alcoolilor C_1—C_6 (IFP).

În ceea ce priveşte costul total pe tona de produs finit, acesta creşte, de la 185,8 $/t, în cazul metanolului, la 313,9 $/t, în cazul alcoolilor C_1—C_6, faţă de preţurile medii europene de vînzare din aceeaşi perioadă, de 185 $/t, pentru metanol, şi de 325—400 $/t, pentru alcooli C_1—C_6.

ECN 1097, 1098, 1101, 1103/1983

M. L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru extracția cuprului din sulfuri

Compania vest-germană KHD a pus la punct un nou procedeu continuu, pentru extracția sulfului din minereurile sulfuroase, care prezintă, în comparație cu procedeele cunoscute, o serie de avantaje de ordin economic cît și din punctul de vedere al exploatării instalației respective. Noul procedeu, denumit procedeul Contop, se caracterizează prin utilizarea unei serii de reactoare etanșe, topitura circulînd de la un sector la celălalt, prin jghiaburi.

Concentratul de cupru este supus, mai întîi, topirii, împreună cu alți reactanți (calcar, nisip etc.) într-un cuptor de tip ciclon, echipat, la partea inferioară, cu o cameră de decantare. Materialele solide sînt introduse, în mod continuu, în cuptor, în stare uscată, din niște buncăre, amplasate deasupra acestuia, fiecare buncăr fiind periodic încărcat cu un singur produs (concentrat, calcar, nisip, zgură reciclată, pulberi recuperate din gaze etc.). În cuptor, materialele solide amestecate sînt introduse pe la partea superioară a acestuia, în timp, ce, tangențial, se suflă un curent de oxigen pur. Topirea minereului decurge de la sine, după ce gazele de reacție au fost aprinse. Temperatura în cuptor depășește 1800°C. Procesul de topire poate decurge autogen, dacă conținutul în sulf al concentratului este destul de ridicat, sau cu ajutorul hidrocarburilor sau al pulberii de cărbune, dacă conținutul în sulf al concentratului este scăzut.

Topitura formată se prelinge pe pereții cuptorului și se colectează în camera de decantare, din care, pe de o parte se degajă gazele rezultate, bogate în bioxid de sulf, iar pe de altă parte, în faza lichidă, are loc o separare a matei cuproase de zgură.

Pe suprafața zgurii topite, se suflă cu viteză mare un amestec de oxigen și hidrocarburi gazoase, pentru obținerea unei zguri cu mici cantități de cupru. Gazele reziduale rezultate din cuptor conțin peste 90% din impuritățile existente în concentrat, sub formă elementară, încluzînd și zincul, iar conținutul acestora în bioxid de sulf atinge 80%. Mata cuproasă este prelucrată, în continuare, la cupru brut și apoi rafinată electrolitic, la cupru pur.

Procedeul Contop prezintă avantajul realizării lui într-o instalație compactă, care necesită o investiție specifică mai redusă decît procedeele convenționale. De asemenea, el permite și recuperarea altor metale existente în minereu, care, în procedeele convenționale, sînt greu de separat de cupru, întrucît trebuie separate din gaze.

Bioxidul de sulf rezultat este utilizat la fabricarea acidului sulfuric. Un alt avantaj al procedeului Contop constă în faptul că, realizîndu-se într-o instalație compactă, nu sînt necesare operații de reîncălzire între faze, reducîndu-se, astfel, consumul de energie și costurile de producție. Căldura reziduală rezultată din proces este folosită la uscarea minereului și a celorlalte materiale auxiliare, precum și la generarea de energie electrică. Pe această cale, se recuperează pînă la 30% din energia totală, consumată în proces.

Sulphur 168/1983

M. L.

Betonul cu sulf — un nou material anticorosiv

Utilizarea sulfului ca material de construcție a fost încercată în urmă cu peste șase decenii, cînd s-a încercat obținerea unui mortar anticorosiv, prin amestecarea sulfului cu nisip, în proporție de 2:3, și topirea urmată de aplicarea acesteia. Datorită, însă, modificării structurii cristaline a sulfului după aplicare în timpul răcirii, mortarul astfel preparat și aplicat a prezentat numeroase fisuri, care au dus la abandonarea utilizării lui. Cercetări mai recente au indicat însă că, în timpul răcirii, sulful topit își modifică starea alotropică, trecînd de la o rețea cristalină monoclinică, la una ortorombică, mai compactă, care lasă sulfului solidificat o serie de tensiuni reziduale, susceptibile de a genera fisuri.

În deceniul '70, Biroul Minelor din S.U.A., a pus la punct un procedeu de stabilizare a structurii cristaline a sulfului în timpul răcirii, realizînd un sulf modificat, care premite obținerea unor mortare și betoane stabile, care nu își schimbă structura cristalină în timpul unor cicluri repetate de încălzire-răcire, satisfăcînd astfel testele prevăzute în ASTM C. 666.

Sulful modificat se prepară prin încălzirea sulfului elementar la 143°C, timp de cinci ore, în amestec în părți egale cu diciclopentadienă, ce conține și oligomeri ai ciclopentadienei, în proporție de 5% din amestecul final. Sulful astfel preparat se lasă să se răcească, pentru a se solidifica și, apoi, este măcinat și bun pentru prepararea betoanelor cu sulf.

Betoanele cu sulf sînt materiale termoplaste, în care sulful modificat este amestecat cu nisip și agregate, la temperaturi de 138°C, și, apoi, pus în operă. În acest beton, sulful acționează ca liant, în locul cimentului, în amestec cu apa.

De obicei, proporția de sulf modificat în masa totală variază între 13 și 15%, cea de cenușă, între 9 și 11%, cea de nisip, între 38 și 42%, iar cea de agregate, între 33 și 37%.

Densitatea betoanelor cu sulf variază între 2,3 și 2,4, fiind similară cu cea a betoanelor convenționale, în care liant este cimentul.

Rezistența la compresiunea și cea la tensiune este practic dublă la betoanele cu sulf, față de cele cu ciment, iar modulul de elasticitate este identic.

Spre deosebire de betoanele convenționale, la care absorbția de apă atinge pînă la 3% din masa lor, după o imersare în apă, timp de 24 de ore, la betoanele cu sulf, absorbția de apă este practic nulă.

Pentru utilizarea betoanelor cu sulf în mediu acid, la executarea de pardoseli, pereți, bazine etc, atît agregatele folosite, cît și nisipul și cenușa trebuie să fie rezistente la acizi, lipsite de carbonați și de argile.

Testarea rezistenței la acizi a agregatelor, a nisipului și a cenușii se face prin imersarea acestora într-o soluție de acid clorhidric de 20%, timp de 24 de ore, după care, pierderile de greutate nu trebuie să depășească 5%.

Placarea cu betoane cu sulf constituie o metodă eficientă de protecție anticorosivă, care a început să se extindă în mediile acide, la temperatura mediului ambiant.

M. L

Noi utilizări a hexafluorurii de sulf

Datorită proprietăților sale dielectrice deosebite, hexafluorura de sulf, este tot mai larg utilizată ca gaz izolator, în echipamentul electric.

Mai nou, acest gaz este utilizat de către constructorii de utilaje pentru industria chimică, la detectarea unor neetanșeități, sau a unor pori în schimbătoarele de căldură.

În ultimul timp, s-a constatat că, prin umplerea mingilor de tenis cu un amestec de 29% aer și 71% hexafluorură de sulf, durata de utilizare a acestora se mărește considerabil, așa încît o serie de producători nord-americani de mingi de tenis folosesc acest amestec la umplerea lor. Din cercetările făcute, s-a constatat că proporția indicată permite obținerea unor rezultate optime.

Sulphur 168/1983

M.L.

Noutăți în biotehnologie

Biotehnologia este ramura în care, în perioada actuală, se întîlnesc cele mai spectaculoase progrese, ritmul de apariție a unor noi tehnologii sau a unor

produse noi, extrem de utile, fiind neîntîlnit, nici în prezent, şi nici în trecut, în nici o altă ramură a ştiinţei şi a producţiei de bunuri materiale. Şi aceasta se datorează, în mare parte, noilor tehnici de mutaţii genetice ce se aplică microorganismelor, pentru a le face să producă substanţe deosebit de utile.

O premieră mondială, în domeniul manipulării genetice, a fost realizată, în anul 1982, de către compania franceză Transgene, care la Strasburg a obţinut proteina de suprafaţă a virusului turbării. Cîteva luni mai tîrziu, compania nord-americană de medicamente Eli Lilly a pus la punct un procedeu de fabricare a insulinei umane, cu ajutorul bacteriei *Escherichia Colli*, supusă, în prealabil, de asemenea, unei mutaţii genetice.

Tot în anul 1982, un grup de cercetători americani, aplicînd mutaţii genetice la şoareci, au realizat, în laborator, şoareci giganţi.

În aceeaşi perioadă, în Japonia, s-a pus la punct un procedeu de obţinere, tot cu ajutorul bacteriei *Escherichia Colli*, ce a suferit modificări genetice, interleucină-2 umană pură, un hormon care stimulează, la oameni, capacitatea imunitară a organismului de a se apăra împotriva unor boli infecţioase.

Rezultatele spectaculoase obţinute, în ultimii doi ani, ca urmare a manipulărilor genetice, prefigurează, după părerea specialiştilor, o nouă revoluţie tehnico-ştiinţifică pe care acestea au denumit-o era biotehnologiilor.

În 1983, în luna septembrie a avut loc la Paris un colocviu ştiinţific internaţional pe această temă, organizat de Institutul Pasteur şi de Ministerul Industriei din Franţa.

Scopul acestui colocviu a fost de a realiza un schimb de experienţă în toate compartimentele biotehnologiei: microbiologia, procesele de fermentaţie, tehnologiile enzimatice, cele genetice, pentru a da omenirii, în viitorul apropiat, procedee cu adevărat revoluţionare de producţie, în multiple domenii, ca agricultura, industria agroalimentară, industria de medicamente, industria chimică, industria farmaceutică, valorificarea deşeurilor, mijloace de prevenire a poluării mediului înconjurător şi chiar şi în domeniul obţinerii energiei. Primele companii care s-au ocupat de cercetări şi aplicaţii industriale în domeniul biotehnologiei moderne au luat fiinţă în anul 1972 (Cetus) şi în 1975 (Genentech şi Biogen). O primă aplicaţie largă a activităţii acestora (în prezent pe plan mondial sînt cîteva sute de astfel de întreprinderi) este înlocuirea zahărului în Coca Cola cu fructoza, obţinută din porumb, cu ajutorul a două enzime.

În Franţa, primul program de cercetări sistematice în domeniul biotehnologiei iniţiat de stat a fost definitivat abia în anul 1982.

Pentru realizarea acestui program, sînt antrenaţi 600 de cercetători, care lucrează în următoarele domenii: microbiologie, biologie moleculară vegetală, enzimologie şi ingineria de proces.

În cadrul Institutului Naţional de Cercetări Agronomice al Franţei, sînt angrenaţi peste 300 de cercetători pe tema îmbunătăţirii seminţelor şi a plantelor prin transplant de embrioni, iar în cadrul Institutului Naţional al Sănătăţii şi al Cercetării Medicale, un număr important de cercetători se ocupă de imunologie şi genetică. Cercetări în acest domeniu se fac şi în cadrul Institutului Pasteur.

Primele rezultate ale acestei activităţi au şi început să se vadă.

Astfel, o societate de engineering a livrat o instalaţie de obţinere a unor legume îmbogăţite în proteine, prin fermentaţie, pe baza unui procedeu recent pus la punct, iar Institutul Pasteur, în colaborare cu Institutul Naţional al Sănătăţii şi al Cercetării Medicale, a pus la punct un procedeu extrem de rapid de detectare a activităţii mutagene a anumitor substanţe chimice.

Dacă se ia drept criteriu al gradului de dezvoltare a biotehnologiei numărul de brevete înregistrate într-un interval de timp dat, respectiv, semestrul al II-lea, 1982, Franţa ocupă locul al treilea, cu 11% din totalul brevetelor înregistrate pe plan mondial în biotehnologie, în timp ce Japonia ocupă locul al doilea, cu 24% din numărul total de brevete, iar S.U.A., primul loc, cu 35% din numărul total de brevete. De aceea, presa franceză consideră că poziţia actuală a Franţei constituie o serioasă rămînere în urmă şi face apel la industrii, pentru a extinde activitatea de cercetare şi dezvoltare în acest domeniu. În caz contrar, Franţa, afirmă comentatorii va fi constrînsă să recurgă, în viitor, la importul de microorganisme din S.U.A. şi Japonia, pentru a dezvolta această nouă ramură industrială.

ECN 1105—1106/1983

M. L.

Noi progrese în purificarea gazelor cu ajutorul procedeului Selexol

Procedeul Selexol constă din purificarea gazelor naturale sau de sinteză sau a celor provenite din procesele de gazeificarea cărbunilor, prin eliminarea prin absorbţie fizică, cu ajutorul unui solvent, a hidrogenului sulfurat, a bioxidului de carbon şi a mercaptanilor. Drept solvent, în acest procedeu, se foloseşte dimetileterul polietilen glicolului.

Deşi procedeul este aplicat pe scară industrială în circa 30 de instalaţii, el a fost îmbunătăţit, în ultimul timp, în vederea reducerii, în continuare, a costurilor purificării.

Din lucrările recent publicate, rezultă următoarele patru variante optimizate de aplicare a acestui procedeu, în care gazul destinat purificării are următoarea compoziţie, în % vol.: hidrogen 55%, bioxid de carbon 42%, oxid de carbon 2,2%, azot 0,5 şi hidrogen sulfurat 1,3%.

În varianta 1, impurităţile sînt extrase din gaze împreună.

În această variantă, gazul destinat purificării este mai întîi răcit şi amestecat cu gaze reciclate şi, apoi, introdus în absorber, unde circulă în contracurent cu un circuit de solvent regenerat. În absorber, au loc absorbţia hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de carbon, în masa de solvent. Absorbţia decurge la presiunea de 49 at. Solventul, îmbogăţit în gaze acide, ce se colectează pe la baza coloanei de absorbţie, este trecut printr-o turbină hidraulică, unde se destinde la presiunea de 10 at, cu recuperarea hidrogenului parţial coabsorbit împreună cu bioxidul de carbon. Vaporii ce se degajă cu prilejul acestei destinderi sînt recomprimaţi, răciţi şi reciclaţi la absorber.

Solventul, saturat cu hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon etc., este preîncălzit şi introdus într-o coloană de stripare, cu ajutorul vaporilor de apă introduşi la presiunea de 12 at. Solventul, regenerat este reintrodus după răcire în coloana de absorbţie, iar gazele, acide rezultate de la stripare, conţinînd circa 3% vol. hidrogen sulfurat, sînt trimise la o instalaţie Stretford pentru recuperarea sulfului. Solventul are un conţinut rezidual de maximum 5 p.p.m. vol. hidrogen sulfurat.

În varianta a 2-a eliminarea impurităţilor se face separat, folosindu-se, în acest scop, două instalaţii de purificare, şi anume, una pentru eliminarea hidrogenului sulfurat şi a doua, pentru eliminarea bioxidului de carbon.

În instalaţia de eliminare a hidrogenului sulfurat, gazul destinat purificării este, mai întîi, răcit şi amestecul cu gaze reciclate, şi apoi, introdus în absorber unde, debitul de solvent este mai redus decît în primul caz (85%). Condiţiile de lucru stabilite urmăresc, în principal o separare completă a hidrogenului sulfurat. Solventul, îmbogăţit în hidrogen sulfurat, este destins la presiunea de 10 at, pentru recuperarea hidrogenului coabsorbit, ca şi în varianta 1, cu ajutorul unei turbine hidraulice. În continuare, procesul decurge ca în prima variantă, cu menţiunea că se vehiculează volume mai mici de solvent, şi că, de la coloana de stripare, rezultă un gaz cu un conţinut de hidrogen sulfurat de 18%, care poate fi trimis la recuperarea sulfului într-o instalaţie Claus. În instalaţia de absorbţie a bioxidului de carbon, care funcţionează în paralel cu cea de absorbţie a hidrogenului sulfurat descrisă, se introduc gazele ce se degajă din absorberul de hidrogen sulfurat. Acestea sînt introduse în absorberul de bioxid de carbon, de unde, solventul este destins cu ajutorul unei turbine hidraulice, la presiunea de 1 at, cu degajarea de bioxid de carbon. Cantitatea de bioxid de carbon reziduală în solvent, de 3,4% vol., este eliminată prin introducerea acestuia într-un striper de joasă presiune, în care, ca agent de stripare, se foloseşte un

curent de azot răcit. Conținutul în bioxid de carbon al solventului după stripare nu depășește 50 p.p.m. vol. Varianta a 3-a constituie o îmbunătățire a variantei a 2-a, în sensul integrării celor două instalații de purificare (de hidrogen sulfurat și de bioxid de carbon). În această situație, gazele, după o prealabilă răcire, sînt introduse, întîi, în absorberul de hidrogen sulfurat, în care absorbția se face cu un solvent saturat cu bioxid de carbon (circa 34% vol.) care, apoi, este regenerat. În aceste condiții, volumul de solvent folosit este mai redus cu 3,23% decît la aceeași absorbție, din cazul precedent. După absorbția hidrogenului sulfurat, solventul este destins, la presiunea de 10 at, cu ajutorul unei turbine hidraulice, pentru recuperarea hidrogenului coabsorbit. Regenerarea solventului are loc după o prealabilă preîncălzire a acestuia, cu ajutorul unui striper, din care hidrogenul sulfurat se recuperează sub forma unui gaz cu un conținut de 15% hidrogen sulfurat, ce poate fi trimis la o instalație Claus de recuperare a sulfului. Apoi, solventul răcit este trimis la un absorber pentru reținerea bioxidului de carbon. Volumul de solvent folosit, în aceste condiții, pentru absorbția bioxidului de carbon este mai redus cu 37%, față de cel utilizat în varianta a 2-a. Varianta a 4-a permite obținerea unui hidrogen sulfurat recuperat la o concentrație de 65% vol. În acest scop, se folosește, ca și în cazul anterior, pentru absorbția hidrogenului sulfurat, un solvent saturat cu bioxid de carbon, într-o instalație integrată. Gazele supuse purificării sînt introduse, după o prealabilă răcire, în absorberul de hidrogen sulfurat, în contracurent cu solventul saturat cu bioxid de carbon. Solventul ce se evacuează din absorber este preîncălzit și trimis într-o coloană de absorbție a bioxidului de carbon, la presiuni înalte, denumită, în instalație, concentrator de hidrogen sulfurat.

De aici, solventul lipsit de bioxid de carbon și saturat cu hidrogen sulfurat este trimis la o coloană de absorbție a hidrogenului sulfurat, de unde acesta se separă, la o concentrație de 65% vol., și este trimis la o instalație Claus, pentru recuperarea sulfului. Solventul rezultat este recirculat de absorberul de bioxid de carbon, și apoi, în continuare, la cel de hidrogensulfurat. Absorbția bioxidului de carbon este similară cu cea practicată în varianta anterioară. Pentru o instalație destinată purificării a 5 mil. Nm^3/zi gaze cu compoziția inițială menționată și al căror conținut rezidual de hidrogen sulfurat nu depășește 2,5 p.p.m. vol., iar cel de bioxid de carbon nu depășește 1000 p.p.m. vol., valoarea totală a investiției, pe variante, este redată în, mii dolari, în prețuri 1982 în tabelul 1.

Din examinarea acestui tabel, rezultă că, din punctul de vedere al efortului de investiții, cea mai avantajoasă apare varianta a 2-a, fie că se recuperează, sau nu, sulful. Necesitatea prevenirii poluării mediului înconjurător impunînd realizarea ambelor instalații, efortul de investiție trebuie privit pe total, deși optimă, deși din punctul de vedere al efortului de investiții este cu 3% mai costisitoare decît varianta a 2-a, la

Tabelul 1

	Varianta			
	1	2	3	4
Investiții pentru instalația Selexol	105 670	33 538	33 560	39 286
Investiții pentru recuperare sulf	22 549	13 153	14 059	8 897
Total investiții	128 219	46 691	47 619	48 184

cuprinde două instalații complet distincte, fiecare avînd o tehnologie proprie. În această ipoteză, în comparație cu varianta a 2-a, varianta a 3-a apare cu 2% mai scumpă, varianta a 4-a, cu 3% mai scumpă, iar investiția din prima variantă, cu 175% mai scumpă. Această diferență foarte mare de efort de investiții dintre variantele 2, 3 și 4 și varianta 1 se datorește, într-o oarecare măsură, faptului că gazele separate în prima variantă, avînd un conținut redus de hidrogen sulfurat, necesită, pentru recuperarea sulfului, o instalație Stretford mai costisitoare decît instalațiile Claus, ce sînt folosite la restul variantelor, precum și faptului că această variantă, din motive constructive, implică două linii tehnologice, în timp ce celelalte variante implică numai o linie.

În ceea ce privește costurile anuale de exploatare, exprimate în mii dolari, în prețuri 1982, acestea sînt date în tabelul 2, pe fiecare din cele 4 variante, pentru instalația de purificare și de recuperare a sulfului, la capacitatea de purificare și la compoziția gazelor brute indicate anterior.

Din examinarea acestor cifre, rezultă că cele mai mici costuri de producție se realizează în cazul variantei a 4-a, costurile din variantele 2 și 3 fiind, respectiv, cu 16 și 17% mai mari. Varianta 1 prezintă costuri cu 237% mai mari decît varianta a 4-a, datorită, parțial, și cotei relativ mari de amortizare, care intră în costuri, ca efect al volumului corespunzător al investiției. Se poate trage concluzia că procedeul Selexol îmbunătățit, permițînd recuperarea hidrogenului sulfurat sub formă concentrată, prezintă, din punctul de vedere al costului, varianta a 4-a ca care, însă, costurile anuale sînt cu 16% mai mari. Efortul suplimentar de investiții cerut de realizarea variantei a 4-a, în comparație cu varianta a 2-a, se amortizează din economiile anuale ale costurilor, în varianta a 4-a, față de varianta a 2-a, în mai puțin de doi ani.

Hydroc. Proc. 9/1983

M. L.

Uree cu sulf

Un nou îngrășămînt pe bază de uree cu sulf a fost pus la punct de Societatea Cominco Ltd. din Canada și este foarte eficient pentru solurile agricole deficiente în sulf. Acest îngrășămînt se prezintă sub formă de granule tari, cu multe din calitățile fizice și de manipulare ale ureei.

Granulele sînt lipsite de praf și au o dimensiune uniformă, ceea ce face ca materialul să fie potrivit pentru amestecuri uniforme și care nu se aglomerează. Sulful elementar este absorbit de plantă numai cînd se schimbă într-o formă oxidată de sulfat. Conversia sulfului elementar din ureea cu sulf, în această formă oxidată, este realizată de microorganismele din sol. Cu cît sînt mai mici particulele de sulf, cu atît mai repede le pot converti microorganismele din sol. În acest produs nou, particulele de sulf înglobate în granule sînt atît de mici, încît ele pot fi ușor convertite în sulf, prin acțiunea bacteriilor. În plus, particulele sînt înglobate în uree, care este un compus organic cu azot. Cînd ureea se dizolvă, produce pentru bacterii un mediu bogat în azot, care le ajută descompunerea și creșterea. De

Tabelul 2

	Varianta			
	1	2	3	4
Cheltuieli de amortizare	6 411	2 335	2 381	2 409
Cheltuieli de exploatare pentru instalația Selexol	9 721	2 755	2 438	2 836
Cheltuieli de exploatare pentru instalația de recuperare sulf	2 700	1 428	1 702	349
Total costuri anuale	18 832	6 511	6 521	5 594

aceea, oxidarea sulfului elementar poate avea loc în cel mai scurt timp posibil. Particulele de sulf elementar conținute în uree își păstrează identitatea lor individuală, după ce ureea se hidrolizează sau se dizolvă. Astfel, fiecare granulă constituie un plasament de sulf în sol. În acest fel, aplicarea ureei cu sulf va furniza un îngrășămînt cu sulf pe termen lung, deoarece sulful elementar va fi eliberat atunci cînd este necesar plantelor. Mai mult, sulful elementar va rămîne în sol și își va menține caracteristicile de eliberare înceată atîta timp cît este necesar. Deci, utilizînd uree cu sulf nu se pierde deloc îngrășămînt.
Acest îngrășămînt este diferit de sulfat, care nu necesită oxidarea. Deoarece sulfatul este disponibil imediat plantelor orice produs care nu s-a utilizat poate fi pierdut prin dizolvare sau ca hidrogen sulfurat.

Sulphur nr. 169, noiemb-dec. 1983, p. 30

L. B.

Un nou antibiotic

Societatea Glaxo din S.U.A. va începe fabricarea unui nou antibiotic pe bază de cefalosporin, denumit Zinacef. Acest antibiotic (sodiu cefuroxim steril) se utilizează în infecțiile tractului respirator, în infecțiile pielii, ale tractului urinar, în septicemii, meningite și gonoree (incluzînd tipurile rezistente la penicilină). Acest produs va fi unul dintre cele mai utilizate antibiotice în Europa și se prevede o vînzare de aproximativ 100 mil. dolari/an.

ECN nr. 1105, oct. 1983, p. 14

L. B.

Metode biotehnologice

În R. D. Germană se va începe utilizarea metodelor biotehnologice pentru producerea materiilor prime industriale. Astfel, se va trece la căi optime de folosire a materiilor prime fosile, la regenerarea materialelor, cum este celuloza, și la reciclarea materiilor brute secundare cu ajutorul microorganismelor, al enzimelor și al altor sisteme biologice. În special, aceste metode se vor utiliza la reciclarea metalelor grele, la prelucrarea minereurilor de calitate inferioară și la îmbunătățirea produselor utilizate în agricultură.

ECN nr. 1105, oct. 1983, p. 15

L.B.

Un nou procedeu de fabricare a polibutenei-1

Societatea Neste Oy din Finlanda a pus la punct un nou procedeu, cu un consum scăzut de energie, pentru fabricarea polibutenei-1. Avantajul acestui procedeu constă în simplitatea sa. El constă numai din trei trepte: polimerizarea, uscarea și peletizarea. Cercetătorii societății au pus la punct o reacție de polimerizare care produce direct forma cristalină stabilă a polimerului, denumită forma I. Polibutena-1 are alte 3 forme mai puțin stabile, care se schimbă încet în forma I. În procedeele care nu produc direct forma stabilă, materialul plastic extrudat trebuie să fie lăsat pînă la o săptămînă, pentru a trece în forma stabilă. Treapta de polimerizare a lui Neste utilizează un sistem de catalizator de tip coordinat, foarte activ, care produce într-o treaptă materialul plastic cu punct de topire înalt.
O altă economie de capital s-a obținut prin utilizarea acestui procedeu, deoarece nu sînt necesare treptele de separare a reziduurilor de catalizator. Materia primă pentru fabricarea polibutenei-1 este butena-1, care se utilizează, în special, ca un copolimer la producerea polietilenei liniare de densitate joasă. De aceea producția a crescut în ultimul timp, și în consecință, prețul monomerului tinde să scadă.
Utilizarea principală a polibutenei-1 este la construirea conductelor rezistente pentru instalații tehnico-sanitare și pentru încălzire. Se prevede, însă, o extindere a utilizărilor atunci cînd produsul va fi disponibil la un preț scăzut.

ECN nr. 1107, noiemb. 1983, p. 26

L. B.

Un nou procedeu Unipol

Un nou procedeu Unipol pentru fabricarea polipropilenei a fost pus la punct de societățile Union Carbide și Shell Chemical. Această ultimă îmbunătățire adusă procedeului Unipol va scădea prețul de cost al propilenei cu o treime. Este primul procedeu care combină utilizarea unui catalizator foarte activ cu un strat fluidizat în fază gazoasă, ceea ce duce la realizarea de economii și la posibilitatea de a produce o serie întreagă de tipuri de polipropilenă incluzînd homopolimeri și copolimeri rezistenți la șoc. Reducerea cheltuielilor se obține prin eliminarea treptelor de separare și de purificare a solventului, care sînt consumatoare mari de energie și, deci, costisitoare, necesare în cele mai multe procedee convenționale în fază lichidă utilizate curent. De asemenea, sistemul de catalizator cu activitate mare a lui Shell se elimină odată cu îndepărtarea produsului secundar și cu reziduurile de catalizator, conducînd în continuare la economii.
Instalația bazată pe noul procedeu Unipol va costa în prezent mai puțin cu 1/3 decît instalațiile de fabricare a polipropilenei de acum 10 ani. De asemenea, o astfel de instalație poate intra în funcțiune în mai puțin de 2 ani de la începerea lucrărilor de proiectare.

ECN nr. 1107, noiemb. 1983, p. 25

L.B

Îmbunătățirea procedeelor de fabricare a oxidului de etilenă, a glicolului și a eterilor glicolici

Societatea Shell Chemical a pus la punct o serie de îmbunătățiri privind procedeele de fabricare a oxidului de etilenă, glicolului și eterilor glicolici, care se referă la catalizatori, tehnologie și procesele de schimb și conservare de energie. Noul catalizator pentru fabricarea oxidului de etilenă (a șaptea generație) va asigura o selectivitate mai mare și o durată de viață mai mare, într-un domeniu larg de condiții de exploatare. Pe baza acestor îmbunătățiri, societatea a mărit capacitățile de producție de la Geismar, Louisiana, la 360 000 t/an, pentru oxid de etilenă, la 230 000 t/an, pentru glicol, la 45 000 t/an, pentru glicoli superiori, și la 30 000 t/an, pentru eteriglicolici.

ECN nr. 1107, noiemb. 1983, p. 25

L. B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Cosden Technology din S.U.A. va furniza tehnologia şi know-how-ul pentru producerea unei instalaţii de polibutene cu o capacitate de 5 000 t/an, la Baroda, în apropiere de complexul Indian Petrochemical Corp., de unde va obţine materia primă. În prezent, cererea pentru polibutene în India este de 3 600 t/an şi societatea va satisface progresiv cererea, în primul an în proporţie de 50%, iar în următorii ani de 80%.

ECN nr. 1102, oct. 1983, p. 23
L. B.

O instalaţie pentru producerea fenolului va fi construită în India, la Cochin, de către societatea Hindustan Organic Chemicals. Instalaţia va costa 500 mil. rupii şi va intra în funcţiune în anul 1985. De asemenea, în curînd va intra în funcţiune noua instalaţie pentru extinderea capacităţii de fabricare a nitroclorbenzenului, care va urca capacitatea de la 5 100 la 9 000 t/an.

ECN nr. 1102, oct. 1983, p. 22
L. B.

Societatea Davy McKeeAG din R.F. Germania va construi o instalaţie de anhidridă ftalică la Renipet, în apropiere de Madras. Instalaţia va avea o capacitate de 8 000 t/an şi va utiliza procedeul cu consum scăzut de energie a lui Heyden, avînd încorporată tehnologia de distilare continuă a lui Davy McKee. Aburul obţinut ca produs secundar va fi utilizat pentru a genera electricitate.

ECN nr. 1103, oct. 1983, p. 30
L.B.

În India, la Rasayani, Societatea Uhde GmbH din Dortmund va construi o instalaţie pentru producerea acidului azotic foarte concentrat. Instalaţia va avea o capacitate de 16 500 t/an şi se va utiliza procedeul direct Uhde.

Nitrogen nr. 146, noiemb-dec. 1983, p. 9
L. B.

În Thailanda, în provincia Rayong este prevăzută construirea unui complex care va fi capabil să producă 2,7 mil t/an amoniac, uree, acid sulfuric, acid fosforic, MAP, DAP şi îngrăşăminte NPK. Construcţia complexului va începe în anul 1984 şi este prevăzut să intre în funcţiune în anul 1987.

Nitrogen nr. 146, noiemb-dec. 1983, p. 10
L. B.

Societatea spaniolă Enfersa a planificat construirea unui nou complex de îngrăşăminte la Sagunto care va necesita o investiţie de aproximativ 33 mil. dolari. În prima fază se va construi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de 300 000 t/an împreună cu una pentru producerea acidului azotic care vor intra în funcţiune în anul 1987. În continuare se vor construi instalaţii pentru producerea nitrosulfatului şi în special a îngrăşămintelor organice.

ECN nr. 1104, oct. 1983, p. 19
L.B.

În Elveţia, a intrat în funcţiune prima instalaţie industrială de obţinere a sulfului după procedeul Rotoform. Prin acest procedeu, sulful lichid este prelucrat continuu în sulf solid în formă de pastile, cu o dimensiune uniformă de aproximativ 6— 1,8 mm. Astfel, sulful poate fi depozitat sau transportat în formă de vrac, fiind eliminată formarea prafului.

Sulphur nr. 169, noiemb.-dec. 198-, p. 15
L. B.

Instalaţia de acid sulfuric construită pentru extinderea capacităţii Uzinelor chimice Melenz din Başkiria (U.R.S.S.) va intra în curînd în funcţiune. Mai sînt necesare în plus capacităţi pentru fabricarea acidului sulfuric, pentru a alimenta cele două instalaţii de acid fosforic din acea regiune, cu o capacitate totală de 390 000 t/an P_2O_5, şi instalaţia de îngrăşăminte NPK, cu o capacitate de 800 000 t/an.

Sulphur nr. 169, noiemb-dec. 1983, p. 16
L. B.

Societatea BASF din India a planificat construirea unor instalaţii pentru producerea a 50 000 t/an caprolactamă şi a 113 000 t/an sulfat de amoniu, la Barauni, Bihar, care vor costa 1 370 mil. rupii. Know-how-ul va fi furnizat de societatea BASF din R.F. Germania. De asemenea, societatea Fertilizers and Chemicals Travancore Ltd (FACT) construieşte o instalaţie de caprolactamă, cu o capacitate de 50 000 t/an, la Udyogamandal, care este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1987.

Sulphur nr. 169, noiemb-dec. 1983, p. 17
L. B.

Societatea Orsan, o sucursală a grupului Lafarge-Coppée din Franţa, a anunţat o extindere a capacităţii sale de producţie a acidului aspartic de la 2 000 la 5 000 t/an, la instalaţia Nesle, din nordul Franţei. Acidul aspartic este unul dintre aminoacizii utilizaţi la producerea aspartamului.

ECN nr. 1099, sept. 1983, p. 23
L. B.

În S.U.A., Societatea Hardwicke Chemical Company a început extinderea instalaţiei sale de producere a intermediarilor pentru insecticide pe bază de piretroide şi va dubla capacitatea de producere a meta-fenoxibenzaldehidei la instalaţia Elgin SC. Societatea a pus la punct procesele de fabricare atît pentru meta-fenoxibenzaldehidă, cît şi pentru meta-fenoxibenzilalcool. Insecticidele fabricate din aceşti intermediari sînt eficace în proporţii de aplicare foarte scăzute, cu o toxicitate scăzută şi dau reziduuri relativ scăzute. Piretroidele sintetice sînt utilizate din ce în ce mai mult datorită preţului lor scăzut şi avantajelor în ceea ce priveşte mediul înconjurător.

ECN nr. 1099, sept. 1983, p. 27
L. B.

Societatea Bartek Chemical va mări de 4 ori instalaţia de producere a acidului maleic de la Stoney—Creek, Ontario — Canada, ajungînd la o capacitate de 9 000 t/an. Se va utiliza un procedeu de conversie a anhidridei maleice, care necesită cheltuieli mai mici decît alte procedee. Acidul maleic este utilizat, în special, pentru acidularea alimentelor.

ECN nr. 1099, sept. 1983, p. 27
L. B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul adsorbţiei şi oxidării HCN pe suprafaţa de Cu(111) prin măsurători AES, ELS şi TDS. Conform experienţelor efectuate de autori, HCN nu se adsoarbe la 300 K pe suprafeţe pure de Cu(111) şi Cu(100). În prezenţă de oxigen adsorbit, HCN se adsoarbe disociativ (cu formare de apă). Adsorbit pe suprafaţa de Cu(111) acoperită cu oxigen el a dat două picuri intense în spectrul de pierdere de energie electronică. la 10.4 şi la 12.5 eV. În cazul unei expuneri reduse de HCN, un pic de pierdere energetică a fost găsit şi la 13.4 eV, care a fost atribuit de autori formei de suprafaţă NCO. Peste 400 K începe o reacţie chimică în stratul adsorbit, cu formare de CO_2. La 700 K se desoarbe N_2, iar peste 800 K se desoarbe C_2N_2. Condiţiile de formare a acestor compuşi au coincis bine cu cele constatate pe aceeaşi suprafaţă de cupru, în cursul reacţiei dintre oxigenul superficial şi NCO. De aici s-a tras concluzia că oxidarea grupelor superficiale de CN are loc pe suprafaţa de Cu(111) prin formarea grupelor NCO şi prin oxidarea acestora.

SOLYMOSI. F. şi BERKÓ, A., Magy. Kémiai Folvóirat, **89**, nr. 11. noiem. 1983, p. 498—506.

A. W.

Dependenţa de *p*H a efectului catalitic al tioureei şi al N.N'-dimetiltioureei asupra supratensiunii hidrogenului la electrodul picător de galiu. Autorii au studiat efectul tioureei (TU) şi al dimetiltioureei (DMTU) asupra vitezei formării de hidrogen la electrodul picător de galiu în soluţii cu *p*H-uri diferite (*p*H = 0,9—12,3). S-a constatat că viteza formării electrolitice de hidrogen creşte cu concentraţia aditivului. În mediu acid, efectul catalitic al DMTU este mai puternic decît cel al TU, în timp ce în mediu alcalin TU este un catalizator mai eficace decît DMTU. Aditivii accelerează într-o mai mare măsură viteza formării de hidrogen în mediu acid, decît în mediu alcalin. Diferenţa acţiunilor catalitice poate fi explicată printr-un mecanism de cataliză diferit în mediu acid respectiv alcalin.

SZABÓ, K. şi CSOBOD, E. M., Acta Chim. Hung., **114**, nr. 2, oct. 1983, p. 173—186.

A. W.

Interacţiunea electrochimie/chimia coloizilor: (a) efectul mărimii particulelor asupra fenomenelor electrocinetice şi asupra coagulării: (b) depunerea anodică a metalelor coloidale. Tratarea termodinamică a problemei potenţialului electrochimic al particulelor metalice în domeniul coloidal duce la concluzia că acesta din urmă depinde de raza particulelor. Acest fenomen se reflectă şi asupra potenţialului electrocinetic al coloizilor. De aceea, într-un sistem polidispers, particulele se află la potenţiale zeta diferite. Diferenţa poate fi foarte semnificativă aproape de limita inferioară a domeniului coloidal. O tratare cantitativă bazată pe modelul Stern a stratului dublu electric arată că efectul este cel mai puternic în jurul potenţialului la sarcina zero şi descreşte spre potenţiale mari, pozitive sau negative. Drept rezultat al acestui efect, punctul izoelectric, viteza de coagulare şi mobilitatea electroforetică depind şi ele de raza particulelor. S-a studiat de asemenea şi depunerea unui metal dintr-o soluţie coloidală, pe baza exemplului aurului coloidal. S-a arătat că particulele de aur cu sarcină negativă se depun la anod.

DESPIĆ. A., Croat. Chem. Acta., **56**, nr. 4, 9 noiem. 1983, p. 553—561.

A. W.

Proprietăţile termodinamice ale soluţiilor neapoase de acid clorhidric. Lucrarea prezintă un studiu asupra proprietăţilor termodinamice ale unor soluţii neapoase de acid clorhidric. Prin intermediul unor metode matematice se calculează activitatea acidului clorhidric în solvenţi neapoşi, în funcţie de temperatură, în scopul de a compara activităţile ionilor în diferiţi solvenţi. Se constată că în toate cazurile studiate, coeficientul de activitate total este dat de suma a două efecte produse, pe de o parte, de influenţa solvenţilor la diluţia extremă a ionilor pentru care se poate calcula coeficientul de activitate γ_0 şi, pe de altă parte, de influenţa diluţiei solventului dată de coeficientul de activitate $\gamma \pm$.

STUDNICKI, M., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 3, 1983, p. 209—221.

T. S.

Profiluri termodinamice pentru acţiunea alcooldehidrogenazei în soluţie liberă. Autorii au utilizat un aparat cu curgere întreruptă pentru a studia cinetica reacţiei dintre nicotinamidoadenin-dinucleotidă (NAD) şi etanol, reacţie catalizată de alcooldehidrogenază din drojdie. Măsurarea vitezelor de reacţie la diferite concentraţii de NAD şi de etanol şi la diferite temperaturi a furnizat profiluri termodinamice ale reacţiei care decurge după un mecanism ordonat de complex ternar, adiţia de NAD avînd loc prima. Există importante entropii negative de activare şi variaţii de entropii negative pentru adiţia de NAD şi etanol; totuşi, degradarea complexului ternar este însoţită de o entropie pozitivă de activare. Rezultatele sînt compatibile cu restrîngeri structurale asociate legăturii substraturilor; aceste restrîngeri dispar într-o oarecare măsură atunci cînd complexul ternar intră în reacţie. Sistemul urmează un model asemănător celui găsit la trei varietăţi diferite de lactatdehidrogenază.

LAIDLER, K. J. şi BANERJEE, D. K. Can. J. Biochem. Cell Biol., **81**, nr. 11, noiem. 1983, p. 1201—1207.

A.W.

Reacţia chimică a substanţelor sub sarcină mecanică. Se discută modificările reactivităţii chimice a unor materiale de construcţie, datorită acţiunii forţelor mecanice. Unele proprietăţi electrochimice, anume potenţialul de electrod şi solubilitatea sîrmei de oţel—beton se modifică în funcţie de sarcina la care este expusă această sîrmă: sînt cercetate modificările structurii cristaline şi ale forţei de liant a oxidului de magneziu în funcţie de durata măcinării, cît şi polimorfismul calcarului în funcţie de expunerea la forţele de măcinare într-o moară. Se fac referiri la experimente efectuate în vederea elucidării modificărilor chimice şi structurale într-o piesă de ciment întărit supus la sarcină mecanică. Reactivitatea chimică maximă poate fi realizată la un grad de încărcare critic, care este caracterizat prin limita de fluaj.

JUHÁSZ, Z. A., Acta Chim. Hung., **114**, nr. 2, oct. 1983, p. 199—216.

A. W.

Influenţa agenţilor tensioactivi asupra formării carbonatului de calciu. Autorii au preparat carbonat de calciu prin amestecarea soluţiilor de $CaCl_2$ şi de Na_2CO_3, în prezenţa unui agent tensioactiv, la 25°C. S-au ales un agent tensioactiv cationic (bromură de hexadeciltrimetilamoniu), unul anionic (sulfat de dodecil-sodiu) şi unul neionic (polioxietilen-nonilfenil-eter), în cîte trei concentraţii diferite de soluţii apoase. Morfologia şi polimorfismul carbonatului de calciu obţinut au fost stabilite prin microscopia electronică, difracţie de raze X, şi un studiu specific al ariei suprafeţei. Cristalele obţinute în absenţă de agent tensioactiv au o morfologie caracteristică de calcită (romboedrică). În prezenţa de agent tensioactiv cationic, se formează un amestec de calcită şi vaterită (hexagonală) caracteristice, caracteristica de calcită accentuîndu-se pe măsură ce creşte concentraţia agentului tensioactiv adăugat. Un amestec de calcită şi vaterită cristalizate rezultă şi la adăugarea unor concentraţii mici de agent tensioactiv anionic, dar pe măsură ce concentraţiile acestuia cresc, cristalele de calcită şi vaterită devin amorfe. Probele obţinute în prezenţa agentului tensioactiv neionic au morfologie caracteristică de calcită şi vaterită. Raportul de cristal de vaterită şi raportul de particulă sferică (F_v, respectiv N_{sf}) depind de concentraţia agentului tensioactiv neionic şi de lungimea lanţului oxietilenic.

SUHARA, R. T., ESUMI, K. şi MEGURO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, nr. 10, oct. 1983, p. 2932—2936.

E. B.

Stabilitatea termică a acrilonitrilului. Datorită prezenţei simultane a unei legături triple şi a unei legături duble, acrilonitrilul (AN) se clasifică printre substanţele extrem de reactive, ale cărei reacţii sînt însoţite de eliberare de căldură şi formare de produse gazoase. În

procese chimice şi chiar la stocare, el reprezintă un pericol potenţial din cauza instaurării de mecanisme de reacţii autotermice declanşate mai ales de impurităţi prezente ca urme. Pînă în prezent nu au fost stabilite metode codificate pentru evaluarea stabilităţii termice a acrilonitrilului. Cu ajutorul unui calorimetru adiabatic ARC (Accelerating Rate Calorimeter), autorul a studiat stabilitatea termică a AN, în prezenţă sau în absenţă de oxigen, la diferite temperaturi. Din literatură se ştie că AN, ca şi mulţi alţi monomeri vinilici, reacţionează cu O_2 la temeperaturi inferioare de 100°C, în prezenţă sau în absenţă de catalizatori, dînd un poliperoxid instabil, cu masă moleculară mică, solubil în monomer, care, prin simplă încălzire sau concentrare, formează HCN, CO_2, HCOH şi alte subproduse gazoase. Pe baza studiului efectuat cu ajutorul calorimetriei ARC, a fost posibilă caracterizarea, din punctul de vedere al stabilităţii termice, a reacţiei dintre AN şi O_2, ajungîndu-se la următoarele concluzii: reacţia are loc cu viteze apreciabile peste 80°C şi energia eliberată este proporţională cu presiunea parţială a oxigenului din sistem; în condiţii adiabatice, pentru AN pur, căldura dezvoltată este suficientă să declanşeze polimerizarea termică a monomerului; influenţa presiunii cauzate de produsele gazoase de descompunere este proporţională cu presiunea parţială a oxigenului, însă în măsură redusă; temperatura ambiantă a sistemului este stabilă. Se dă relaţia între temperatură şi întîrzierea exploziei (TMR = time to maximum rate).

TARTARI, V., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 10, oct. 1983, p. 616—620.

E. B.

Inflamabilitatea sistemului oxid de etilenă — Freon 12 — aer. Oxidul de etilenă este un compus termodinamic nestabil, care tinde să se descompună exotermic chiar în absenţă de oxigen. În stare lichidă, menţinut stabil în absenţă de aer, se descompune exploziv în anumite condiţii de temperatură şi presiune. În stare de vapori se descompune exploziv într-un interval larg de concentraţii (3—100% în aer) cînd se manifestă o cauză de detonare. Pentru evitarea problemelor de inflamabilitate, soluţia cea mai raţională este diluarea vaporilor de oxid de etilenă cu un gaz inert. În ultimul timp, în acest scop se folosesc Freonii, în special Freon 12 (diclordifluormetan). În articol se prezintă diagrama de inflamabilitate a sistemului oxid de etilenă — Freon 12-aer, la presiune atmosferică şi temperatura de 60°C. Diagrama permite cunoaşterea comportamentului amestecurilor de oxid de etilenă — Freon 12 în oricare condiţie de diluţie cu aer şi a modului de conducere operaţii de sterilizare, la presiunea atmosferică şi în condiţii de completă securitate, oxidul de etilenă fiind un agent de sterilizare eficace.

FLUMARA, A. şi MAZZEI, N., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 11, noiem. 1983. p. 683—687.

E.B.

Inflamabilitatea amestecurilor propenă—amoniac—azot—oxigen în prezenţă de dispersii de silice. Studiul prezentat se referă la observaţia că într-un reactor tipic cu pat fluidizat, pentru amoxidarea propenei la acrilonitril, amestecul de alimentare este clasificat drept inflamabil, mai ales datorită prezenţei solidului (catalizatorului). În literatură nu se găsesc referinţe la comportarea unor amestecuri hibride solid inert/gaz inflamabil. Autorii au studiat un asemenea sistem în cazul reactorului pentru producerea acrilonitrilului din propenă cu oxigen şi amoniac (amoxidare), cu catalizator în pat fluidizat. A fost evidenţiată comportarea sistemului C_3H_6—NH_3, în raport molar 1:1, în aer şi în aer îmbogăţit în oxigen, în interiorul unui pat fluidizat format numai din suportul catalizatorului. Pentru evidenţierea mai bună a rolului inhibitor al solidului, a fost determinat domeniul de inflamabilitate a amestecului hibrid C_3H_6—aer—SiO_2. Chiar cu bule de gaze de volum comparabil cu cel din reactoare industriale nu a fost observată propagare de flacără în nici o condiţie experimentală. A fost variată densitatea dioxidului de silice fluidizat de la zero la trei, determinîndu-se limitele de inflamabilitate în funcţie de concentraţia de silice. Se pare că rolul solidului constă în mărirea capacităţii termice pe unitatea de volum al sistemului. În modul acesta, pentru realizarea unei temperaturi minime de activare a reacţiei de ardere este necesară o concentraţie mai mare de combustibil la limita inferioară de inflamabilitate şi o concentraţie mai mare de comburant la limita superioară. Intervalul de compoziţii ale amestecurilor inflamabile se reduce în prezenţa solidului dispers.

DE MICHELI, S., TARTARI, V. şi CONSTANTINI, F., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 10, oct. 1983, p. 621—625.

E. B.

Ecuaţii cinetice şi mecanisme pentru activare şi inhibare în sisteme de enzime. Viteza reacţiilor enzimatice care sînt activate sau inhibate prin adăugare de modificatori poate fi exprimată, în unele cazuri, ca o funcţie raţională de gradul I: $v = (\alpha_0 + \alpha_1 \mid Q \mid / (\beta_0 + \beta_1 \mid Q \mid)$, unde $\mid Q \mid$ este concentraţia modificatorului, iar α_0, α_1, β_0 şi β_1 sînt funcţii de constante de viteză şi uneori concentraţii de enzimă şi de substrat. În acest caz, comportarea este lineară. Autorii au examinat trei mecanisme simple, care dau naştere unei cinetici lineare, şi au determinat condiţiile care permit activarea sau inhibarea. Uneori se produce o tranziţie de activare la inhibare, pe măsură ce concentraţia substratului variază. Autorii sugerează definiţii pentru activarea competitivă, necompetitivă (incompetitivă) şi noncompetitivă, prin analogie cu definiţiile acceptate în general ale inhibiţiei. În inhibiţia de gradul II, viteza poate fi exprimată ca raportul a două polinoame pătrate cu coeficienţi pozitivi. În acest caz sînt posibile zece profiluri pentru curbele reprezentative ale lui v în raport cu $/Q/$, care pot fi clasificate în funcţie de I (*i*) activarea sau inhibarea globală (ii) activarea sau inhibarea iniţială (pentru $/Q/\to O$), (iii) activarea sau inhibarea terminală (pentru $/Q/\to\infty$) şi (iv) unde există o inflexiune iniţială. Este discutat de asemenea şi cazul general al unei funcţii raţionale $n:n$.

LAIDLER, K. J., Can. I. Biochem. Cell Biol., 61, nr. 11, noiem.1983. p. 1208—1218.

T. S.

Proprietăţile de acid şi catalitice ale pentaoxidului de niobiu. Deşi oxizii de niobiu sînt folosiţi în multiple reacţii de sinteze organice, cu rol de catalizator, nu li se cunosc detalii cu privire la proprietăţile la suprafaţă şi activitate catalitică. Pe de altă parte, proprietăţile catalitice ale catalizatorilor ce conţin molibden şi vanadiu, vecinii niobiului în sistemul periodic, au fost studiate extensiv. Ca urmare, autorii şi-au propus să studieze proprietăţile fundamentale ale oxizilor de niobiu folosiţi drept catalizatori. Ei au examinat proprietatea de acid la suprafaţă şi activitatea catalitică a $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ în reacţiile de izomerizare a 1-butenei, polimerizare a propenei şi deshidratare a 2-butanolului. Suprafaţa oxidului s-a dovedit a manifesta caracter puternic acid şi proprietăţi bazice mai degrabă slabe. După un tratament termic (degazare) la 100°C, centrele puternic acide de $H \leqslant -5{,}6$ există pe toată suprafaţa, cauzate de grupe OH acide (centre de acid Brönstedt). După o degazare la 300°C are loc îndepărtarea de H_2O şi aciditatea Lewis creşte, iar aciditatea Brönstedt descreşte. Un tratament termic la 500°C sau temperaturi mai ridicate micşorează activitatea catalitică a Nb_2O_5, la cele trei reacţii investigate. Se conclude că oxidul de niobiu tratat la 100°C, cînd este caracterizat printr-o aciditate Brönstedt puternică, poate fi folosit drept catalizator potenţial pentru reacţii catalizate de acid Brönstedt, în condiţii blînde. El manifestă cea mai puternică tărie acidă dintre toţi acizii trataţi în prealabil la 100°C.

IIZUKA, T., OGASAWARA, K. şi TANABE, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, nr. 10, oct. 1983, p. 2927—2931.

E. B.

Alumine şi silico-alumine drept catalizatori sau suporturi de catalizatori. Aluminele şi silico-aluminele sînt folosite în industria chimică şi cea petrochimică drept catalizatori sau suporturi de catalizatori prin faptul că posedă mare rezistenţă termică şi chimică, sînt robuste, au porozitate şi costul lor este relativ scăzut. În plus, au centre de aciditate capabile să catalizeze anumite tipuri de reacţii chimice. Această reactivitate poate fi reglată în cursul preparării catalizatorului. Ca parametrii principali care determină caracteristicele unor catalizatori în sisteme catalitice şi de care depinde alegerea unei alumine sau silico-alumine

drept catalizator sau suport de catalizator, în articol se discută: structura fizică, stabilitatea termică, compoziţia chimică, chimia suprafeţei şi forma catalizatorului.

DIRKSEN, F., Chim. Ind. (Milano). 65, nr, 10. oct, 1983. p. 626—629.

E.B.

Hidrogenarea grăsimilor C_{18} cu catalizatori de Pd. Selectivitatea în funcţie de dispersia metalului, interacţiunile metal — suport şi caracteristicile porozităţii suportului. Studiul se referă la hidrogenarea unor acizi şi esteri de acizi graşi cu catalizatori de Pd dispersaţi pe diferite suporturi (cărbune, SiO_2 amorf/ Al_2O_3/NaO, TiO_2 amorf şi perle de sticlă acoperite cu TiO_2 amorf). A fost făcută o comparaţie a activităţii catalitice şi selectivităţii ca funcţie a structurii suportului catalizatorului. Reacţiile de hidrogenare au fost efectuate la o presiune de hidrogen constantă şi au fost urmărite cinetic. Activitatea catalitică a fost exprimată ca o constantă de viteză referită la mg Pd. Se conclude că cei mai importanţi parametrii referitori la comportarea catalitică sînt: gradul de dispersie a metalului; natura suportului în ceea ce priveşte interacţiunile metal — suport; disponibilitatea suprafeţei metalice faţă de reactanţi (efectul de difuziune în porii suportului). Dintre catalizatorii studiaţi, cel mai selectiv s-a dovedit a fi Pd dispersat pe perle de sticlă acoperite cu TiO_2. Datorită structurii suportului, limitarea efectului de difuziune în pori îmbunătăţeşte efectiv selectivitatea catalizatorului la hidrogenarea substraturilor polinesaturate.

CARTURAN, G., FACCHIN, G. şi NAVAZIO, G., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 11, noiem. 1983, p. 688—693.

E. B.

Hidrogenarea oxidului de carbon pe catalizator de Rh pe suport. Autorii au examinat hidrogenarea CO pe catalizator de Rh pe suport, printr-o tehnică dinamică. Reacţia a avut loc cu o viteză măsurabilă peste 473 K. Distribţia produşilor a depins în mod sensibil de suport; în timp ce pe Rh/SiO_2 s-a format mai ales metan, pe Rh/TiO, s-au format în afară de acesta şi un mare număr de compuşi C_2-C_5. Determinările spectroscopice în IR efectuate în timpul reacţiei au arătat că, în cursul reacţiei, numai CO linear este prezent pe suprafaţă într-o concentraţie detectabilă. Banda corespunzătoare a apărut însă la un număr de undă mai mic decît cel corespunzător formei Rh-CO. Autorii au mai identificat şi benzi de absorbţie caracteristice ionului de format şi compusului CH_x. În timpul reacţiei autorii au constatat şi depunere superficială de carbon, a cărui cantitate creştea cu timpul de reacţie şi cu mărirea temperaturii. Viteza specifică de formare a metanului pe Rh/TiO_2 a fost cu peste un ordin de mărime mai mare decît pe Rh/MgO şi Rh/SiO_2 cu activitatea mică. Comportarea ionului de formiat superficial în diferite condiţii a indicat faptul că acest compus nu are un rol determinant la sinteza de hidrocarbură pe catalizator de Rh. Autorii sugerează că o etapă importantă în formarea metanului este disocierea CO prin intermediul hidrogenului adsorbit şi hidrogenarea ulterioară a carbonului superficial format. Activitatea ridicată a Rh/TiO_2, s-ar putea explica prin interacţiunea electronică mai intensă în acest caz între TiO_2 şi Rh, ceea ce influenţează în mod fundamental legăturile chimice şi reactivitatea substanţelor chimiosorbite.

TOMBÁCZ, I., KOCSIS, M. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kémiai Folyóirat, 89, nr. 11, noiem. 1983. p. 506—518.

A. W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea acidului etilendiaminotetraacetic şi a acidului nitrilotriacetic sub forma complecşilor lor cu fier (III) prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă, cu fază inversă. Se descrie o metodă simplă, prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă, cu fază inversă, pentru determinarea complecşilor cu fier (III) a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA, H_4edta) şi a acidului nitrilotriacetic (NTA, H_3nta). Trecerea celor doi acizi, în formă liberă şi complexată, în complecşii respectivi cu fier (III) se face cantitativ prin încălzirea soluţiei respective în prezenţă de exces de fier (III). Excesul de fier (III) este apoi îndepărtat cu ajutorul unei coloane umplute cu o răşină schimbătoare de cationi. S-a folosit în acest scop Dowex 50W—X8, în formă sodică. Efluentul este supus direct analizei prin cromatografie de gaze de înaltă performanţă, cu fază inversă. Curbele de calibrare pentru EDTA şi NTA au fost liniare în domeniul de concentraţii 2—20μ M şi, respectiv, 6—50 μM. Curba pentru NTA nu trece prin origine. Devierile relative standard ($n = 5$) se găsesc în domeniul 2,0 la 1,7% pentru EDTA şi 7,3 la 3,1 pentru NTA.

YAMAGUCHI, A., RAJPUT, A. R. şi OHZEKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 9, sept. 1983, p. 2621—2623.

E. B.

Îmbogăţirea şi determinarea urmelor de fier sub formă de complex colorat pe stratul subţire al unor raşini schimbătoare de ioni. În lucrări anterioare, autorii au comunicat despre folosirea combinată a unor răşini schimbătoare de anioni şi de cationi. Specii colorate au fost colectate pe stratul subţire al răşinilor amestecate şi apoi au fost determinate spectrofotometric sau densitometric. Volumul fazei de răşină este de circa 0,07 cm^3, făcînd astfel posibilă concentrarea speciilor colorate într-o soluţie de 50 ml, cu un factor mai mare de 700. Autorii au studiat în prezenta lucrare extragerea fierului sub formă de complex cu acidul 4,7-difenil-1,10-fenatrolindisulfonic, sub forma sării disodice. Răşinile schimbătoare de ioni, de tip macroreticular, au fost Amberlyst 15 şi A-27, sub forma RSO_3H, respectiv $RN(CH_3)_3Cl$. Pentru mascarea oricărui ion prezent ca impuritate s-a adăugat o soluţie de EDTA. Răşinile amestecate au fost colectate pe hîrtie de filtru, sub forma unui disc subţire. Complexul colorat din faza de răşină a fost determinat cu ajutorul unui densitometru automat, la 540 nm. Valoarea devierii relative standard pentru 0,5 μg de fier (II) în 50 ml de soluţie a fost 2,1% ($n = 5$). Metoda a fost aplicată la determinarea urmelor de fier în probe de apă. Ea este rapidă şi sensibilă şi necesită cantităţi mici de probă.

OHZEKI, K., SATOH, Y., KAWAMURA, Y. şi KAMBARA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 9, sept. 1983, p. 2616—2620.

E. B.

Determinarea prin extracţie şi fotometrare a molibdenului (VI) cu ajutorul derivaţilor pirocatechinei şi a coloranţilor bazici. Molibdenul, ca şi wolframul, formează acizi complecşi cu pirocatechina şi cu derivaţii acesteia. Acizii complecşi formaţi reacţionează cu coloranţii bazici, dînd asociaţi ionici, care se pot extrage în vederea fotometrării. Pe baza datelor experimentale de mai sus, a fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a molibdenului hexavalent. Dintre derivaţii pirocatechinei, cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind tetrabrom- şi tetraclorpirocatechina. Drept coloranţi bazici pentru reacţia de fotometrare s-au folosit albastru de metilen, tionina, albastru bazic, diferite oxazine, diazine şi derivaţi trifenil-metanici. Metoda elaborată a fost aplicată pentru determinarea molibdenului din apele naturale.

VINAROVA, L. I., MALINKA, E. V. şi STOIANOVA, I. V., J. Analit. Him., 38, nr. 11, noiem. 1983, p. 2013—2015.

G. G.

Determinarea polarografică a manganului în apele naturale. A fost elaborată o nouă metodă de determinare polarografică directă a manganului în apele reziduale, cu mult mai rapidă comparativ cu metodele uzuale, deoarece nu necesită pregătirea prealabilă a probelor pentru eliminarea efectului produs de substanţele organice. Determinarea se face la temperatura de 70°C, concentraţia manganului stabilindu-se cu ajutorul unor adaosuri de soluţii-etalon. Polarografierea se face în intervalul potenţialelor cuprinse între — 1,25 pînă la — 1,7 V. Durata unei determinări este de 20 minute.

DJAFAROVA, T. A., JDANOV, S. I. şi SARAFIEVA, M. K., Zav. Lab., 49, nr. 11, noiem. 1983, p. 24—25.

G. G.

Determinarea spectrofotometrică a fenolilor din ape poluate. Este descrisă o metodă spectrofotometrică de determinare a submicrogramelor de fenol. Metoda implică reacţia de cuplare oxidativă a fenolilor cu *o*-tolidina, utilizînd dicromat de potasiu — ferocianură ca oxidant, într-un mediu tamponat cu carbonat de sodiu (pH=11,5). Colorantul violet de indanilină este extractibil în alcooli superiori. Extractul în alcool izoamilic, colorat purpuriu, are un maxim de absorbţie la 535 nm. Legea lui Beer este respectată în domeniul 10—70 μg fenol (0,1 la 0,7 p.p.m.) într-o probă de 100 ml. Coeficientul molar de extincţie şi sensitivitatea Sandell sînt $2{,}3.10^4$ l mol^{-1} cm^{-1} şi, respectiv, 0,004 μg cm^{-2}. S-au studiat condiţiile optime pentru reacţia de culoare şi efectul interferenţelor. Metoda a fost aplicată pentru analiza fenolilor din apele poluate ale rîurilor.

VERMA, P. şi GUPTA, V. K., J. Indian Chem. Soc., **60**, nr. 6, p. 591—593.

T. S.

Constantele de stabilitate a cinci salicilaţi de Cu(II). Rezultatele prezentate fac parte dintr-un studiu vast asupra chimiei acizilor aromatici *o*-hidroxicarboxilici şi a complecşilor lor metalici şi, de asemenea, asupra aplicaţiilor lor analitice. Au fost determinate constantele de stabilitate a complecşilor Cu(II) cu acid salicilic 5-clor salicilic,5-bromsalicilic,5-iodsalicilic şi 5-nitrosalicilic, la 25°C. Măsurătorile au fost efectuate prin titrare potenţiometrică (cu electrod de sticlă) în soluţii apoase de $NaClO_4$ 0,1 M. Datele experimentale au fost explicate în fiecare sistem cupru — ligand cu doi chelaţi mononucleari, CuL şi CuL_2^{2-}, care există în domeniul $4<pH<9$. S-a constatat că între valorile log K_1 ale complecşilor 1:1 şi bazicitatea totală a liganzilor există o relaţie liniară, cu un coeficient de liniaritate de 0,993.

LAJUNEN, L. H. J., LIPPO, H. şi KOKKONEN, P., Finn. Chem. Lett., nr. 5—6, 1983, p. 107—110.

T.S.

O metodă nouă de analiză a urmelor de alcooli. Este descrisă o metodă simplă, rapidă şi sensibilă, de analiză a urmelor de alcooli din produse farmaceutice şi probe industriale, bazată pe schimbarea de culoare de la violet la galben deschis a complexului V(v)-N-fenilbenzohidroxamat. Sînt prezentate, sub formă de tabel, caracteristicile virajului de culoare a V(v)-N-fenilbenzohidroxamatului în soluţie de cloroform la contactul cu urme de diverşi alcooli. La utilizarea acestui test este necesar să se ţină seamă că acelaşi viraj de culoare poate fi produs şi de alte clase de substanţe, ca, de exemplu, fenolii şi crezolii, însă în cazul acestora, culoarea finală este mult mai intensă.

SAHU, B. R., J. Indian Chem. Soc., **64**, nr. 6., iun. 1983, p. 615—616.

T. S.

Analiza instrumentală a urmelor de metale din petrol. În compoziţia petrolului brut a fost semnalată prezenţa unui foarte mare număr de metale, cele mai abundente fiind V, Ni, Fe şi Cu. Necesitatea determinării calitative şi cantitative a acestor metale derivă din asocierea prezenţei lor cu originea geologică, influenţa în distilarea şi prelucrarea produselor petroliere şi efectele asupra utilizării şi performanţelor produselor petroliere. Lucrarea trece în revistă studii recente privind tehnicile de analiză a urmelor de metale din petrol şi produse petroliere. Dintre tehnicile instrumentale utilizate curent pentru analiza urmelor de metale, şi anume: spectroscopia de emisie, spectrometria de absorbţie atomică, fluorescenţa de raze X, fotometria în flacără, activare cu neutroni, spectrometria de masă, primele trei metode sînt descrise în detaliu, cu accent pe precizia, sensibilitatea şi exactitatea realizată în estimări.

SHARMA, S. N., J. Scient. Ind. Res., **42**, nr. 6, iun. 1983, p. 341—352.

T. S.

Calcularea densităţii sticlei pe baza compoziţiei sale. Există o corelare strînsă între compoziţia oxizilor şi caracteristicile sticlelor. Calculul densităţii sticlelor, bazat pe compoziţia oxizilor, este important în stabilirea reţetelor pentru diverse sticle. Pînă în prezent nu au fost publicate metode pentru determinarea densităţii sticlelor fosfatice. Autorii au folosit o serie de analize de regresii pentru stabilirea unei ecuaţii utile în calcularea volumului ionului de oxigen. Volumul sticlei care conţine un atomgram de oxigen este în fapt, mărimea ionului O^{2-}, care este influenţată prin prezenţa diferiţilor cationi. Aceasta, pe de altă parte, influenţează caracteristicile sticlei, ca de exemplu, densitatea sa. Aplicabilitatea metodei elaborate a fost verificată pe sticlă metafosfatică preparată de cercetători japonezi. Diferenţa între datele calculate şi cale măsurate a fost mai mică de 1%.

SIMON, K., Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 3, 1983, p. 283—290.

T. S.

Determinarea conţinutului de ulei al seminţelor de plante cu un aparat RMN cu banda largă. Autorii au determinat conţinutul de ulei al seminţelor de floarea soarelui, rapiţă şi soia cu un aparat de RMN cu banda largă. Pe baza studiilor lor efectuate pe diferite sisteme model, au ajuns la următoarele concluzii: 1. Sensibilitatea aparatului este mult mai mare pentru componentele uleioase ale seminţelor vegetale decît pentru apă. Aceasta se explică prin aşa-numitul fenomen de saturare, care se datoreşte timpului de relaxare mai lung al protonilor de apă. 2. Determinarea cantitativă a conţinutului de ulei al seminţelor poate fi făcută cu mare precizie cu ajutorul curbei de calibrare raportată la uleiul pur, dacă se ia în consideraţie o corecţie provenită de la componentele solide ale seminţei. 3. Dacă umiditatea seminţelor este redusă printr-o uscare prealabilă sub 5%, datele obţinute prin RMN coincid, în limitele erorilor experimentale, cu valorile conţinutului de ulei obţinute prin metodele cu extracţie.

MARTON, A., SZILI, E. şi SZABÓ, L., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 11, noiem. 1983, p. 494—497.

A. W.

Noi orientări în analiza steroidelor din farmaceutică şi industria de medicamente. În prima parte a lucrării sînt trecute în revistă particularităţile dezvoltării chimiei analitice a steroidelor din biologia medicală şi din industria farmaceutică, cît şi pretenţiile existente faţă de metodele elaborate în ultimul timp, mai ales în ce priveşte sensibilitatea, selectivitatea şi posibilităţile de automatizare. În partea a doua se prezintă, pe baza a numeroase exemple practice, utilizarea cîtorva metode analitice importante în analiza steroidelor din industria farmaceutică, şi anume: titrimetria, spectrofotometria în UV, colorimetria, fluorimetria, polarografia, cromatografia de gaze, cromatografia de lichide sub înaltă presiune, densitometria în strat subţire.

GÖRÖG, S., HERÉNYI, B., HORVÁTH, P. şi LAUKÓ, A., **38**, nr. 11. noiem. 1983, p. 467—474.

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Oxinitrurile de vanadiu. În prezent, alături de carburile şi nitrurile metalelor de tranziţie, se acordă o deosebită importanţă oxinitrurilor şi oxicarburilor, compuşi care avînd proprietăţi apropiate de cele ale carburilor şi nitrurilor, se pot obţine considerabil mai uşor. Oxinitrurile de vanadiu s-au sintetizat prin interacţiunea directă dintre elementele componente, într-un regim de ardere la temperaturi ridicate, respectiv prin arderea pulberii de vanadiu în prezenţă de azot şi oxigen, la presiuni pînă la 100 MPa. Au fost obţinute două tipuri cristaline, de tip cubic, de oxinitrură de vanadiu, diferind prin valorile parametrilor de reţea.

RASKOLENKO, L. G., MAXIMOV. I. M., LEPAKOVA, P. K. ş. a. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 12, dec. 1983, p. 2011—2014.

G. G.

Chelaţi metalici ai cetonelor heterociclice conţinînd azot. 7. Studii magnetice şi spectrale pe complecşi de nichel(II) şi cupru(II) ai 2.6-lutidil-2-fenilcetonotiosemicarbazonei. Au fost studiaţi produsele de reacţie ale

2.6-lutidil-2-fenilcetonotiosemicarbazonei (LPKTS) cu săruri de NiX_2 şi CuX_2 (X=Cl^-, Br^- sau I^-) prin spectroscopie IR şi electronică, conductivitate molară şi susceptibilitate magnetică la temperaturi variabile. Spectrele RES la temperatura camerei au fost utilizate pentru studiul complet al complecşilor de cupru(II). S-a constatat că complecşi de nichel(II) au stoechiometria $[(LPKTS\ H)Ni]_nX_n$ (X=Cl^-, Br^- sau I^-; $n = 2$, 3 sau 4) cu momentele magnetice respective 1,23, 1.21 şi 1.24 M.B., Aceşti complecşi urmează legea Curie-Weiss în domeniul de temperatură 298-77 K. În soluţie, ei apar ca dimeri, dar, în stare solidă apar ca polimeri. Pe baza datelor spectrale şi magnetice, aceşti complecşi au centre atît diamagnetice plane, pătrate, cît şi centre paramagnetice, în care ionul de nichel (II) are un număr de coordinaţie mai mare decît patru. Complecşii de cupru(II) au stoechiometria $[(LPKTS\text{-}H)CuX]_2$ (X=Cl^- sau Br^-). Ambii complecşi manifestă comportare antiferomagnetică tipică de complecşi binucleari de Cu(II). Spectrele RES, electronice şi IR împreună cu datele magnetice au arătat că ambii complecşi au o structură de piramidă pătrată.

ABOU-SEKKINA, M. M., EL-DISSOUKY, A. şi EL-SONBATI, A. Z., Acta Chim. Hung., **114**, nr. 1, sept. 1983, p. 29—39.

A. W.

Prepararea şi caracterizarea complecşilor de uraniu(VI), vanadiu(IV). titan(IV), zirconiu(IV) şi hafniu(IV) cu mercaptotriazoli. Complecşi de UO_2(VI), VO(IV), TiO(IV), ZrO(IV) şi HfO(IV) cu 4-amino-5-mercapto-3-trifluormetil-1.2.4-triazol (HAFT), 4-benziliden-amino-5-mercapto-3-trifluormetil-1.2.4-triazol (HBFT). 4-salicilidenamino-5-mercapto-3-triflurmetil-1.2.4-triazol (H_2SFT) au fost preparaţi şi caracterizaţi pe bază de analiză elementară, conductibilitatea electrică, susceptibilitate magnetică şi date spectrale (electronice şi IR). Liganzii HAFT şi HBFT acţionează ca agenţi chelatici bidentaţi NS^- în timp ce H_2SFT acţionează ca agent chelatic tridentat NS-O.

SENGUPTA, S. K., Acta Chim. Hung., **114**, nr. 3—4. noiem.-dec. 1983. p. 323—328.

A. W.

Procese de protoliză în soluţii apoase de clorură de aluminiu. Progresele în domeniul caracterizării soluţiilor bazice de clorură de aluminiu în funcţie de condiţiile de preparare, grad de bazicitate şi concentraţie au fost realizate recent mai ales prin spectroscopie de rezonanţă nucleară şi prin metode cinetice, acestea din urmă folosind în special drept complexant, ferona (acidul 7-iod-8-hidroxichinolin-5-sulfonic). Principalele concluzii ce se pot desprinde din studiile efectuate sînt următoarele: (a) în soluţiile de clorură de aluminiu protolizate se pot identifica ioni de aluminiu monomeri, dimeri, tridecameri şi polimeri; (b) ca monomeri apar ionii de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, de $[Al(OH)(H_2)_5]^{2+}$ şi probabil, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$; ca dimeri, ionii de $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$; ca tridecameri, complexul $Al_{13}O_{40}$, probabil, ionul $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, dar, probabil, şi forme bazice; (c) formarea complexului $Al_{13}O_{40}$ are loc prin etape intermediare de scurtă durată, aşa încît între dimeri şi tridecameri nu pot fi identificate produse intermediare fără a se utiliza metode de timp scurt; (d) în soluţiile bazice de clorură de aluminiu intervin multe forme polimere de aluminiu, cu masa moleculară şi structura încă incomplet clarificate. Formarea lor are loc, în condiţiile studiate pînă în prezent, prin complexul $Al_{13}O_{40}$. Pentru studiul acestora urmează a se utiliza metode de separare cum sînt cromatografia de permeaţia prin geluri şi electroforeză.

SCHÖNHERR, S., GÖRZ, H. şi GESSNER, W., Z. Chem. **23**, nr. 12, dec. 1983, p. 1429—434.

A.W.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Cristalizarea peliculelor amorfe de difosfură de zinc. Interesul pentru producerea difosfurii de zinc se datorează caracteristicilor sale fizice deosebite, în special activităţii optice naturale şi unui unghi de rotaţie mare a planului de polarizare în cîmpul magnetic. S-a cercetat cinetica procesului de cristalizare a peliculelor amorfe de ZnP_2, la temperaturi de 460—540°C. Pe baza datelor experimentale obţinute a fost construită diagrama transformărilor izoterme a peliculelor amorfe de ZnP_2, în forma metastabilă α-ZnP_2 şi în forma stabilă β-ZnP_2. S-au determinat valorile energiilor de transformare a ZnP_2 în α-ZnP_2 (250 kJ/mol) şi în β-ZnP_2 (183 kJ/mol).

SELEG, A. U., DENIS. V. A. şi UNIARHA, L. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 12, dec. 1983, p. 1963—1966.

G. A.

Proprietăţile termoelectrice ale topiturilor în sistemul Cu_2S—Cu_2Te. S-au cercetat proprietăţile termoelectrice ale semiconductorilor lichizi din sistemul Cu_2S—Cu_2Te în domeniul temperaturilor pînă la 1470 K. Aliajele cercetate au avut un conţinut de 10; 30; 50; 70 şi 90% Cu_2S. Pe baza datelor experimentale s-au calculat valorile efectului termoelectric în aliajele studiate, stabilindu-se că valorile acestuia sînt comparabile cu cele ale semiconductorilor cristalini.

GLAZOV, V. A. şi BURHANOV, A. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 10, dec. 1983, p. 1986—1988.

G. G.

CHIMIE ORGANICĂ

Distribuţia produselor la degradarea polipropenei peste catalizatori de silice-alumină şi zeolit CaX. Studiul se referă la identificarea produselor de degradare, în special a fracţiunilor lichide, ale polipropenei, cu catalizator de silice-alumină şi zeolit CaX şi discutarea mecanismului degradării catalitice. Ambii catalizatori dau în esenţă aceeaşi distribuţie şi randamentele de fracţiuni C_3 C_6 sînt foarte ridicate. În fracţiunile C_4—C_6, izoalcanii rezultă în mod preferenţial. Cu cît numărul de atomi de carbon creşte, creşte şi selectivitatea pentru hidrocarburi aromatice, în timp ce cea pentru alchene descreşte. Produsele formate peste catalizator de zeolit CaX sînt mai saturate decît cele formate cu catalizator de silice-alumină. În general, degradarea catalitică cuprinde, ca reacţii secundare, aromatizări, izomerizări şi transferuri de hidrogen. Timpul de contact şi timpul de reacţie influenţează puternic formarea de alchene, ceea ce este în strînsă legătură cu depunerea de cox pe catalizator. În cazul catalizatorului de zeolit CaX se depune mai mult cox decît în cazul catalizatorului de silice-alumină, ceea ce explică saturarea mai mare a produselor. Raportul H/C din produse poate fi considerat o măsură pentru gradul de formare de cox pe suprafaţa catalizatorului.

UEMICHI, Y., KASHIWAYA, Y, TSUKIDATE, M., AYAME, A. şi KANOH, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 9, sept. 1983, p. 2768—2773,

E. B.

Metateza olefinelor. Este discutat mecanismul reacţiilor de metateză a olefinelor, accentuîndu-se rolul cicloolefinelor în studiile de mecanism. Datele obţinute pledează în favoarea unui proces în lanţ care implică specii de metal-carbenă mai degrabă decît cvasiciclobutan.Ginetica reacţiei şi distribuţia produselor de metateză a olefinelor acrilice cu olefine ciclice confirmă de asemenea acest mecanism. Metateza regenerativă a olefinelor terminale poate fi considerată ca avînd loc prin variaţia stabilităţii metal-carbenelor substituite. Modelele stereo-chimice propuse pentru explicarea reacţiilor de metateză nu reflectă distribuţia produselor izomerice. Se pare că schemele postulate pentru stereochimie reacţiei de metateză nu pot explica complet diferenţele observate în stereoselectivitatea obţinută în metateza olefinelor ciclice şi aciclice.

SEHRA, J. C. şi GUNDIAH, S., J. Scient. Ind. Res., **42**, nr. 5, mai 1983, p. 250—260.

T. S.

Oxiclorurarea unor hidrocarburi olefinice. Este prezentată o trecere în revistă cuprinzătoare a informaţiilor disponibile despre oxiclorurarea hidrocarbu-

rilor alifatice importante, cum sînt: metanul, etanul, etilena, propena, butadiena şi acetilena. Sînt tratate aspecte ale oxiclorurării privitoare la sistemul de catalizatori, parametrii de proces, distribuţia produselor, sistemele de reactoare, termodinamica şi cinetica implicate de reacţii. Oxiclorurarea se referă la o reacţie în care un amestec de acid clorhidric şi oxigen este utilizat la clorurarea hidrocarburilor. Un important exemplu de această clasă de reacţii este obţinerea clorurii de vinil din etilenă. În timp ce oxiclorurarea parafinelor este considerată dificilă, în cazul olefinelor aceasta se produce uşor în condiţii temperate de reacţie. Principala componentă a catalizatorilor utilizaţi pentru oxiclorurarea este $CuCl_2$.

MALLIGARJUNAN, M. M. şi HUSSAIN, S. Z., J. Scient. Ind. Res., 42, nr. 4, apr. 1983, p. 209—229.

T.S.

Ciclotrimerizarea şi polimerizarea 1-hexenei catalizate de clorurile metalelor tranziţionale din grupele 5 şi 6. 1-Hexina suferă o ciclotrimerizare selectivă şi cantitativă de către $NbCl_5$ şi $TaCl_5$, cei doi trimeri rezultaţi găsindu-se în raport de 1,2,4/1,3,5 = 70/30-80/20, cu $NbCl_5$, respectiv de 55/45-70/30 cu $TlCl_5$, acest din urmă catalizator conducînd la mai mult izomer 1,2,4. La polimerizarea 1-hexinei cu catalizatori bazaţi pe $MoCl_5$ şi WCl_6 rezultă polimeri insolubili în metanol, cu mase moleculare relativ mici (3 000—5 000) şi oligomeri solubili în metanol formaţi din ciclotrimeri (1,2,4, şi 1,3,5) şi oligomeri liniari. Pentru comparaţie, a fost efectuată şi polimerizarea cu catalizatori Ziegler. În general, poli(1-hexina) este un material vîscos, de culoare portocalie-galbenă, solubilă în hidrocarburi şi hidrocarburi halogenate. Ea este oxidată gradual de către aer, la temperatura camerei. Poli(1-hexina) obţinută cu diferiţi catalizatori arată vîrfuri exoterme de diferite mărimi în acelaşi domeniu de temperaturi în termogramele analizei termodiferenţiale. În comparaţie cu catalizatorii Ziegler, catalizatorii bazaţi pe $MoCl_5$ şi WCl_6 dau polimeri cu conţinut mai ridicat de izomeri *trans* decît de izomeri *cis*.

MASUDA, T., DENO, Y.-X. şi HIGASHIMURA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 9, sept. 1983, p. 2 798—2 801.

E.B.

Ciclometalarea — o clasă importantă de reacţii organometalice. Ciclometalarea este o reacţie importantă în chimia liganzilor care conţin grupări aromatice legate la atomi donori. Este descrisă aplicarea legii lui Cope la complecşii cu azot şi excepţiile de la această regulă. În cazul complecşilor cu fosfine, la care regula lui Cope nu este aplicabilă, metalarea apare rapid cînd atomul donor P este împiedicat de substituenţii cu volum mare, ca de exemplu *terţ*-butil sau *o*-tolil. Se argumentează că metalarea poate apare fie prin atac nucleofilic, fie electrofilic al liganzilor la metal, depinzînd de starea de oxidare formală a metalului. Există o deplasarea chimică pronunţată în spectrul RMN cu ^{31}P al complecşilor chelaţi sau nechelaţi, datorată contribuţiei ciclului aromatic.

VANCHEESAN, S. şi KURIACOSE, J. C., J. Scient. Ind. Res., 42, nr. 3 mart. 1983, p. 132—139.

T.S.

Sinteza şi proprietăţile biologice ale unor propanamide şi butanamide. Este cunoscută şi a fost mult studiată importanţa terapeutică a oxadiazolului ca analgezic, hipoglicemic, bactericid, antipiretic şi anestezic local. În scopul îmbunătăţirii proprietăţilor biologice au fost sintetizate noi propanamide şi butanamide bazice de tipul N-(5-aril-1,3,4-oxadiazol-2-il), prin tratarea 2-amino-5-aril-1,3,4-oxazoli cu clorură de 3-clorpropanoil şi clorură de 4-clorbutanoil rezultînd 2-clorpropanamidă-5-aril-1,3,4-oxazoli şi, respectiv, 2-clor-butanamidă-5-aril-1,3,4-oxazoli. Aceştia conduc prin tratarea cu diferite amine secundare, la compuşii de interes. Clorhidraţii majorităţii compuşilor sintetizaţi pe această cale prezintă considerabile activităţi anestezice locale.

SAXENA, V. K., SINGH, H. R. J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 6, iun, 1983, p. 575—577.

T.S.

Hidrogenoliza zaharurilor. Lucrarea face o trecere în revistă a reacţiilor de hidrogenoliză a zaharurilor prin care se obţin polialcooli ca glicerolul, etilenglicolul, propilenglicolul şi sorbitolul, care au importante aplicaţii industriale. Datele de literatură privitoare la compoziţia catalizatorilor, condiţiile de operare (temperatură şi presiune tipurile de reactoare şi produsele de reacţie) sînt sumarizate sub formă de tabel. Se observă că cele mai multe cazuri studiate implică temperaturi şi presiuni înalte, cu care se operează greu în industrie. Totuşi există cîteva indicaţii că această reacţie poate fi efectuată cu succes şi în condiţii relativ moderate. Pentru analiza produselor se recomandă cromatografia de gaze şi pe strat subţire.

VIDRYARTHI, S. R., NIGAM, P. C. şi GEHLAWAT, J. K., J. Scient. Ind. Res., 42, nr. 5, mai 1983, p. 268—272.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Un model cinetico-matematic al pirolizei etanului. Se descrie un model cinetico-matematic bazat pe mecanismul în lanţ prin radicali liberi. Modelul poate prevedea datele de piroliză a etenului în condiţii industriale neizoterme şi neizobare. Variaţiile de concentraţie ale componentelor sînt reprezentate printr-un sistem de ecuaţii diferenţiale care a fost rezolvat prin metoda de integrare numerică a lui Gear. (Astfel, principiul stării staţionare nu a fost aplicat, adică au putut fi luate în consideraţie şi modificările de concentraţii ale radicalilor liberi.) Datorită numărului crescut de molecule, în procedeul de integrare a fost luat în consideraţie un factor de expansiune chimică, iar datorită creşterii temperaturii şi descreşterii presiunii, şi unul de expansiune fizică. Profilele de temperatură şi presiune ale reactorului tubular au fost descrise prin polinoame de regresie. Etapele de piroliză a etanului sînt rezumate într-o matrice de reacţie. Constantele ecuaţiilor Arrhenius au fost luate din literatură. În model au fost implicate 20 de reacţii, majoritatea reversibile. Compoziţia gazelor produse a fost determinată experimental, în diferite condiţii, într-o unitate industrială de piroliză. Compoziţiile prevăzute de model sînt într-o foarte bună concordanţă cu datele experimentale şi cu datele din literatură.

SIKLÓS, P., BÁLINT. Á. şi ALBRIGHT, L. F., Acta Chim. Hung., 114, nr. 1, sept. 1983, p. 79—87.

A.W.

Transfer local de masă din particule la lichid. Sînt prezentate date experimentale asupra transferului local de masă din particule la lichid, în sistem trifazic, în strat fix şi strat fluidizat. Măsurătorile au fost făcute prin metode electrochimice. S-a constatat că valorile medii şi discrete ale coeficientului de transfer de masă depind de viteza masică a lichidului şi gazului, la variaţia porozităţii stratului de la 0,38 la 0.9. Valorile medii şi medii pătratice ale coeficientului de transfer de masă cresc cu creşterea vitezei gazului şi pot atinge pînă la 13—21% din valoarea medie. Prin prelucrarea datelor experimentale s-a constatat că în domeniul $40 \leqslant Re \leqslant 2\,000$, $Sc \gg 1$, valoarea medie a coeficientului de transfer de masă verifică ecuaţia: $\bar{S}_h = (0{,}693 \pm 0{,}015)\, Re^{-1/2} \cdot Sc^{1/3}$, care este valabilă pentru două şi trei faze, în strat fix şi fluidizat.

ERMAKOVA, A., KUZMIN, V. A. şi UMBETOV, A. S., Hung. J. Ind. Chem., 11, nr. 3, 1983, p. 247—262.

T.S.

Metode de estimare a căldurilor de vaporizare. Sînt recenzate cele mai importante metode utilizate pentru estimarea căldurilor de vaporizare. Este evaluată, utilizînd date din literatură, aplicabilitatea lor în cazul *n*-parafinelor, izoparafinelor, aromaticelor, monoolefinelor, diolefinelor, alcoolilor, cetonelor, aminelor, eterilor şi esterilor. Cele mai multe metode de estimare se bazează pe constantele fizice universale, cum sînt presiunea şi tem-

peratura critică. S-au făcut programe pe calculator pentru calcularea căldurilor de vaporizare a diferiților compuși, la temperatura lor normală de fierbere și la 293 K. Rezultatele au fost comparate cu datele de literatură și s-au evaluat deviațiile relative pe clase de compuși. Autorii pun la dispoziție, la cerere, valorile căldurilor de vaporizare a încă 99 de compuși, calculate prin metodele care prezintă cea mai mare acuratețe.

FRANK, E. și DEAK, GY, Hung. J. Ind. Chem., **11**, nr. 3, 1983, p. 241—246.

T.S.

Influența presiunii asupra expansiunii fazei dense în paturile fluidizate gaz-particule solide. O mare parte din influențele datorite presiunii într-un sistem fluidizat gaz — solid poate fi explicată cu succes în termeni de dinamica fluidelor, făcîndu-se referire, în special, la variația densității patului fluidizat. În articol este prezentat un model fluodinamic care redă influența presiunii asupra expansiunii fazei dense dintr-un pat fluidizat gaz-solid. Modelul propus conduce la o viziune unitară a problemei, independent de tipul fluxului (laminar sau turbulent) și de nivelul presiunii. Concordanța dintre rezultatele obținute cu model și cele experimentale indicate în literatură este satisfăcătoare. Lipsa de cunoștințe în domeniul presiunilor mari, cauzată de dificultăți experimentale, a făcut necesar un program de cercetări care să acopere această lacună. Acest program include realizarea unei aparaturi cu diametrul intern de 144 mm și un grad de rezistență peste 100 atm, cu obiectivul de a face fenomenul direct vizibil și în alt mod ca alte experimentări care folosesc tehnici de relevare indirectă a caracteristicilor patului. Aparatura este formată dintr-un cilindru intern din polimetacrilat transparent și unul extern din oțel, cu ochiuri longitudinale ca să permită studiul vizibil și fotografic al fenomenului.

FOSCOLO, P. U. și GERMANÀ, A. Ing. Chim. Ital., **19**, nr. 9—10, sept.-oct. 1983, p. 83—89.

E.B.

Mișcarea particulelor fine suspendate în medii cu curgere turbulentă. Articolul se referă la mișcarea unor particule care sînt suspendate în medii cu curgere turbulentă, cum sînt particulele de solide care se mișcă în gaze sau lichide, precum și picăturile sau bulele de gaz în lichide. O premisă esențială este că particulele sînt în stare să se adapteze fluctuațiilor turbulente ale mediului-suport. Ca urmare a caracterului stocastic al curgerii mediului-suport, și mișcarea particulelor va avea natură stocastică. În articol sînt schițate cunoștințele actuale cu privire la mișcarea stocastică a particulelor care sînt în stare să reacționeze la fluctuațiile stocastice ale turbulenței fluidului. Mai întîi sînt prezentate principiile teoretice, care presupun totdeauna forme idealizate de turbulență ale fluidului-suport. Prin cuplarea mișcării solidului cu mișcarea fluidului se ajunge la o relație de mișcare a particulei. Relația de mișcare poate fi rezolvată prin metoda simulării numerice. Se discută simularea cîmpului de curgere turbulentă și simularea difuziunii particulelor. În final se discută rezultatele obținute experimental. Se ajunge la concluzia că particulele care răspund la turbulența fluidului manifestă o mișcare stocatică cu atît mai intensivă (exprimată prin coeficientul de difuziune a particulelor) cu cît ele sînt mai inerte. În schimb, forțele de cîmp (gravitația sau forțe de cîmp electric) manifestă un efect de atenuare asupra difuziunii.

EBERT, F., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 12, dec. 1983, p. 931—939.

E.B.

Progrese în bazele științifice cu privire la proiectarea de uscătoare cu contact pentru materiale cu granulație mare și fină care curg liber. Curbele pentru desfășurarea uscării, adică vitezele de uscare îndependență de umiditatea materialului ce trebuie uscat, pot fi calculate în cazul unor materiale granulate care pot curge liber, atunci cînd se cunosc în prealabil următoarele mărimi: coeficienții de transfer termic între peretele încălzit și materialul care trebuie uscat, conductibilitatea termică a materialului uscat, calitatea factorului de amestecare, caracteristicile fizice ale materialului care trebuie uscat și ale vaporilor eliminați, în special densitatea în vrac a materialului, capacitatea calorică a substanței uscate, entalpia de vaporizare și, eventual, izotermele de sorbție. Nu este necesară cunoașterea curbelor de desfășurare a uscării pentru particulele individuale. Calitatea factorului de amestecare depinde de tipul uscătorului, de proprietățile de curgere a materialului și de intensitatea mișcării de amestecare. Valoarea lui variază între 2, în cazul unor turații mici ale amestecătorului, și 25, în cazul unor turații mari, în medie fiind circa 10. Concluziile au fost trase pe baza unor experimentări cu diferite tipuri de uscătoare (cu talere, tub rotativ și lopeți) avînd capacitatea de 1—160 l, în care au fost uscate materiale poroase (silicat de aluminiu, silicat de magneziu, S—PVC și catalizator în perle) avînd curgere liberă, cu diametre ale particulelor de 0,17—6,6 mm, la presiuni de 1—175 mbar și diferite temperaturi ale agentului de încălzire.

SCHLÜNDER, E.-U., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 12, dec. 1983, p. 940—949.

E.B.

Darea în funcțiune a unor uscătoare de pelicule. Peliculele fotografice sînt formate din folii pe bază de poliester sau triacetat de celuloză pe care se găsește stratul de gelatină cu conținut de argint, sensibil la lumină („emulsia"). Emulsia fotografică se toarnă pe o parte a foliei, se întărește la rece și se usucă. Comportarea la uscare a emulsiei depinde de calitatea gelatinei. Gelatina se usucă pînă la umidități mici (0,25—0,45 kg/kg) la o temperatură constantă a stratului, adică în prima etapă de uscare. Pe baza acestor considerente, se arată că parametrii procesului pot fi cuprinși într-o singură relație, pe baza căreia se poate proiecta și pune în funcțiune uscătorul de pelicule. Deoarece emulsia nu este perfect uscată în prima etapă de uscare, lungimea uscătorului este luată mai mare (cu 10—25% mai mare decît cea calculată pentru prima etapă de uscare).

SCHLIEPHAKE, R., PIETAG, R. și MATTER, G., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 12, dec. 1983, p. 619—620.

E.B.

Bazele ingineriei reacției cu privire la proiectarea și funcționarea unor bioreactoare. Ingineria bioreacțiilor a preluat multe rezultate ale ingineriei reacțiilor chimice. Deși se știe că la procesele biologice, determinarea bilanțurilor, a datelor termodinamice și chimice, precum și optimizarea și reglarea reactorului sînt mai anevoioase decît la procesele chimice, se presupune că la proiectarea și funcționarea bioreactoarelor se poate urmări în principiu schema după care sînt proiectate și funcționează reactoarele din ingineria chimică. În articol sînt discutate pe scurt stadiul dezvoltării și tendințele de dezvoltare cu privire la proiectarea și funcționarea unor bioreactoare, după schema aplicată în ingineria chimică, și anume: bilanțurile de materie și energie, datele termodinamice, modele de reacție, modele de reactoare și cuplarea modelelor de reacție și de reactoare. Comportarea dinamică a modelelor cuplate, posibilitățile de observare și reglare ale reactorului, strategia procesului, reglarea optimă și posibilitatea de realizare a acestor principii vor fi tratate într-o lucrare ulterioară.

SCHÜGERL, K., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 12, dec. 1983, p. 915—924.

E.B.

„Scale-up" al fenomenelor de retroamestecare în coloane agitate mecanic, cu stadii multiple, cu talere perforate. În studiul lor, autorii și-au îndreptat

atenţia asupra unor coloane agitate pe cale mecanică, cu multe stadii, şi secţionate cu talere perforate. Se arată cum concepţiile cantitative, derivate de la cunoaşterea comportării coloanelor Mixco pot fi folosite drept îndrumare la corelarea datelor pentru coloanele agitate mecanic, cu stadii multiple, cu talere perforate. În general, cascada de stadii ideale cu retroamestecare şi modelul de difuziune monodimensional sînt modele fluodinamice mult aplicate pentru interpretarea performanţei unor coloane cu multe stadii, agitate mecanic. În cazul coloanelor Mixco, modelul de cascadă de stadii ideale are o importanţă fizică mai mare decît modelul de difuziune monodimensional. Corelaţia dintre datele experimentale obţinute în două coloane agitate mecanic, cu multe stadii, cu talere perforate, diferite între ele ca dimensiuni şi detalii geometrice, a fost făcută pe baza cunoşterii unor date fizice privind comportarea altor aparate agitate mecanic, cu multiple stadii.

MAGELLI, F., PASQUALI, G., MACHOŇ, V., KUDRNA, V. şi HASSAL, P., Ing. Chim. Ital, **19**, nr. 9—10 sept.-oct. 1983, p. 91—94.

E.B.

Analiza exactă a sistemelor complexe de inginerie chimică. Analiza exactă a sistemelor de inginerie chimică include următoarele etape importante: analiza funcţională şi analiza de comportare a sistemului, evaluarea modelului, cu estimarea parametrilor şi simularea comportării. Exemple tipice de sisteme complexe de inginerie chimică sînt sistemele integrate de conducte, care leagă unităţile productoare de cele consumatoare. Analiza exactă a acestor sisteme de alimentare este foarte interesantă. Analiza funcţională ca şi cea de comportare a sistemului complex de conducte s-a realizat printr-un program pe calculator. Datorită numărului maxim de stări ale sistemului considerat este necesară utilizarea unui model MARKOVIAN. Modelul este format dintr-un sistem de ecuaţii de ordinul 1: $p'(t) = A(t).p(t)$. Ca exemplu la această metodă este realizată analiza unui sistem de alimentare cu abur.

GRUHN, G., NEUMAN, W şi SEIDEL, R. Hung. J. Ind. Chen ., **11**, nr. 3, 1983, p. 275—282.

T.S.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Model matematic pentru sinteza amoniacului. Este prezentat un model matematic îmbunătăţit pentru sinteza amoniacului într-un reactor cu mai multe straturi adiabatice de catalizator, între care se găseşte gazul rece. Pentru viteza de reacţie sînt folosite relaţii bazate pe adsorbţie şi pe cinetica reacţiei, în majoritate relaţiile lui Temkin şi Pyzhev, modificate de Dyson şi Simon, în care presiunile parţiale sînt înlocuite cu fugacităţi. Entalpia de reacţie şi căldura specifică ale amestecului de gaze pot fi calculate cu exactitate. În general, modelul redă bine influenţa presiunii, temperaturii şi compoziţiei amestecului de gaze iniţial asupra producţiei de amoniac. Verficarea lui a fost făcută pe un reactor industrial cu patru straturi adiabatice de catalizator şi răcire intermediară, după o folosire timp de un an a catalizatorului. În modelul propus, scăderea în timp a activităţii catalizatorului, în condiţii industriale, este pusă în legătură cu creşterea energiei de activitate.

SIMINICEANU, I., PETRILA, C. şi POP, A., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 12, dec. 1983, p. 628—630.

E.B.

Procedeele de legare electrochimică a granulelor de materiale abrazive în produse finite. Prin procedee electrochimice moderne se pot obţine direct produse finite, în care granulele de materiale abrazive sînt incluse într-o depunere galvanică de metal. Pentru confecţionarea uneltelor de tăiere (cuţite de strung ş.a.) se folosesc granule de diamant natural şi sintetic şi electrocorindon, prinse în masa de metal depus galvanic (nichel, cupru sau crom). Se dau condiţiile de electroliză pentru obţinerea diferitelor tipuri de materiale dure şi schema de principiu al unei celule de electroliză.

WOZNIAK, K., Chemik (R.P.P.), **36**, nr. 10, oct. 1983, p. 258—265.

G.G.

Aspectele agrochimice ale procesului de fertilizare. Se prezintă funcţiile elementelor chimice (P, N, K, Ca, S şi ale unor microelemente — B, Cu, Mn, Mo, Zn) care intră în compoziţia macro- şi microîngrăşămintelor, în procesul de vegetare a plantelor. Necesarul de elemente al plantelor trebuie determinat în funcţie de următoarele criterii: condiţiile legate de alimentaţia consumatorilor; caracteristicile solului; gradul de asimilare a elementelor respective de către plante. Se dau tabele cu date privind gradul de asimilare a elementelor chimice de către diferite culturi.

GDYNIA, J., Chemik (R.P.P.), 35, nr. 10, oct. 1983, p. 251—254.

G.G.

LACURI ŞI VOPSELE

Hidrocarburi dezaromatizate şi de sinteză — o nouă generaţie de solvenţi. Dimensiunile esenţiale ale problemei solvenţilor pentru lacuri şi vopsele sînt determinate de considerente ecologice şi economice. Înlocuirea solvenţilor clasici progresează încă încet. În acest sens, folosirea hidrocarburilor dezaromatizate şi de sinteză reprezintă o soluţie alternativă, deşi nu exhaustivă. În general, se poate face deosebire între două clase de produse sărace în compuşi aromatici: benzine de testare dezaromatizate (Exsol D) şi izoparafine de sinteză (Isopar). La produsele din seria Exsol-D este vorba de fracţiuni de benzine de testare al căror conţinut în hidrocarburi aromatice a fost puternic micşorat nu prin extragerea de hidrocarburi aromatice ci prin trecerea lor în cicloparafine, prin hidrogenare. Solvenţii Isopar sînt produse de oligomerizare ale unor olefine inferioare, care au fost hidrogenate. Prin urmare, primele sînt produse petrochimice „directe", pe cînd ultimele sînt produse de sinteză. Avantajele celor două categorii de solvenţi sînt: ele sînt lipsite de substanţe dăunătoare sănătăţii: au un conţinut puternic redus de componente reactive fotochimic; prezintă o sensibilă îmbunătăţire în ceea ce priveşte mirosul; fitotoxicitatea lor este redusă; reţinerea de solvent este mult mai mică, din care cauză uscarea lacului sau vopselei se face mai repede; datorită procedeelor de fabricaţie rezultă o constantă a calităţii solvenţilor.

GERSTENBERGER, M. R. C. şi KRUSE, K., Farbe Lack, **90**, ian. 1984, p. 30—34.

E.B.

Experienţe dobîndite în cursul întăririi lacurilor cu radiaţii de electroni. În articol se arată, pe bază de cercetări teoretice şi exemple din practică, că la întărirea lacurilor pe diferite părţi de elemente şi piese se poate aplica cu succes procedeul de întărire cu radiaţii de electroni, care prezintă o serie de avantaje faţă de procedeul de reticulare la cald: economisire de spaţiu, întărire la rece, calităţi superioare ale suprafeţei lacului, lipsa emisiunii de solvent, întărire rapidă etc. Sînt descrise diferite instalaţii de bombardament cu electroni, mecanismul reacţiei de întărire şi inertizarea şi posibilităţile de aplicare a întăririi cu radiaţii de electroni. În final sînt prezentate cîteva considerente economice.

HOLL, P. şi REUTER, G., Farbe Lack, **90**, nr. 1, ian. 1984, p. 18—22.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

O metodă pentru determinarea conversiei unor fracţiuni petroliere cu compoziţie complexă, la piroliza hidrocarburilor. Pentru transformarea unor fracţiuni petroliere industriale, a căror compoziţie este adesea extraordinar de complexă, definirea şi determinarea caracteristicii „conversie" este o problemă dificilă. Autorii au dezvoltat o metodă care permite, cu mijloace relativ simple şi disponibile în orice laborator, determinarea convesiei unor fracţiuni industriale de hidrocarburi. Produsele industriale care se supun pirolizei sînt alcătuite de regulă din hidrocarburi saturate (n-şi izoparafine, cicloparafine), precum şi (în funcţie de temperaturile de fierbere) dintr-o proporţie mai mare sau mai mică de hidrocarburi aromatice şi cicloalchenoaromatice. În timpul pirolizei, rezultă gaze de cracare şi un produs lichid. Pentru produsele de piroliză ale unor fracţiuni petroliere lipsite de hidrocarburi aromatice (fracţiuni hidrogenate şi produse de hidrocracare) se determină de regulă conţinutul de componente nesaturate (inclusiv aromatice) din produsul lichid de la piroliză, după o metodă Kattwinkel modificată, pe scară semimicro. Dacă materia primă conţine hidrocarburi aromatice, este necesar să se considere compuşii aromatici rezultaţi ca fiind diferenţa dintre conţinutul de compuşi aromatici din produsul lichid de la piroliză şi cel din materia primă. Ca urmare, trebuie să se determine atît în materia primă cît şi în produsul lichid, conţinutul de compuşi nesaturaţi (inclusiv aromatice), după metoda Kattwinkel modificată, şi în plus, în produsul lichid, conţinutul de olefine-diolefine. Şi această determinare se face pe scară semimicro. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu cele obţinute prin cromatografie de gaze în cazul unor hidrocarburi-model şi unor fracţiuni industriale.

BACH, G., Zychlinski, W., ZIMMERMANN, G. şi THIELE, E., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 12, dec. 1983, p. 624—626.

E.B.

Hidrocracarea termică a hidrocarburilor. În cadrul cercetării şi dezvoltării procedeelor pentru prelucrarea de uleiuri grele, printre alte principii a fost probată şi conversia reziduurilor. Printre acestea se numără şi hidrocracarea termică sau hidropiroliza. Caracteristica acestui procedeu este transformarea uleiului greu sub acţiunea hidrogenului şi presiunii, dar fără un catalizator scump. În articol se descriu reacţiile unor hidrocarburi — model pure în condiţiile hidrocracării termice. Încercările au fost efectuate în aparaturi cu flux, în fază gazoasă. Drept hidrocarburi-model au fost folosiţi alcani, naftene şi aromatice (conform compoziţiei ţiţeiului). Drept reprezentant al alcanilor s-a ales *n*-dodecan. Drept naftene s-au folosit naftenele monociclice ciclohexan, etilciclohexan şi hexiciclohexan, precum şi naftene biciclică hexahidroindan. Întrucît în ţiţei, pe lîngă alcani şi naftene, se găsesc şi hidrocarburi aromatice alchilate, s-au ales pentru testări *n*-propilbenzen, izopropilbenzen, hexilbenzen şi octilbenzen. S-a constatat că hidrocracarea termică conduce preferenţiat la hidrocarburi gazoase, cu randamente ridicate. Produsul principal este de obicei etan, pe lîngă care, în condiţii favorabile, se formează şi cantităţi mari de propan. Procedeul este adecvat şi pentru obţinerea de hidrocarburi aromatice dealchilate, eventual de hidrocarburi aromatice cu catene mici (grupe metil, etil sau vinil).

HEDDEN, K. şi WEITKAMP, J., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 12, dec. 1983, p. 907—914.

E.B.

DIVERSE

Sarcinile ingineriei chimice în problema scăderii consumului de energie. În conjunctura crizei energetice mondiale actuale, se analizează măsurile posibile din industria chimică, care pot duce la reducerea consumurilor energetice, în special prin aplicarea unor scheme simple de valorificare a resurselor secundare. Se dau schemele de principiu de valorificare a căldurii din instalaţiile de evaporare şi din coloanele de rectificare. În general, în vederea realizării unor economii energetice substanţiale, sînt necesare investiţii suplimentare, dar acestea sînt pe deplin justificate prin economiile ce se obţin.

HRUBY, M., MOSNA, P. şi ZALONDIK, P., Chem. Prům., 38, nr. 10, oct. 1983, p. 555—560.

G.G.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 492620 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV, Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir. Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Indicatori tehnico-economici '80

75. e. **Procedeul Linde de eliminare a azotului din gazele naturale**

Acest procedeu se aplică în cazul gazelor naturale cu un conținut în azot de 5—40% vol., pentru recuperarea hidrocarburilor existente.

Azotul separat poate fi evacuat din instalație, practic lipsit de hidrocarburi.

Procedeul menționat cuprinde următoarele patru faze:

— deshidratarea gazelor;
— separarea hidrocarburilor grele;
— eliminarea bioxidului de carbon;
— eliminarea azotului.

Gazele brute sînt supuse, în prima fază, deshidratării, prin trecere peste alumină activată, pentru a preveni formarea hidraților. În acest scop, conținutul rezidual în apă al gazelor, după deshidratare, nu trebuie să depășească 1 p.p.m.

Hidrocarburile grele sînt separate prin răcire (hexanul și hidrocarburile aromatice), așa încît, după deshidratare, gazele naturale sînt răcite și, parțial, condensate. Condensul se separă, cu ajutorul unei coloane, pe la baza acesteia, în timp ce, pe la partea superioară, se evacuează, sub forma de gaze, metanul și azotul. Acest amestec este separat, cu ajutorul altor două coloane, în azot și metan. Metanul este reamestecat cu fracțiunea lichidă, separată în prima coloană, pentru a îmbunătăți puterea calorifică a acesteia.

Eliminarea bioxidului de carbon este necesară numai în cazul în care acesta se găsește în gazele naturale, în proporții mari.

Azotul evacuat are un conținut de 99,5% vol., iar gazul natural, după eliminarea azotului, are în comparație cu cel brut, următoarea compoziție, în moli %:

	înainte	după
Azot	14,28	3,00
Metan	81,44	91,50
Etan	2,60	3,63
Propan	0,40	0,47
C4 +	0,28	0,13
Bioxid de carbon	0,90	1,27

76. *PROCEDEE DE RECUPERARE A SULFULUI*

a. **Procedeul Amoco**

Acest procedeu permite recuperarea sulfului, sub formă de sulf elementar, din gaze ce conțin hidrogen sulfurat, ca, de exemplu, gazele provenite din gazele de desulfurare ce conțin hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, vapori de apă și mici cantități de hidrocarburi, sau din amestecul de gaze reziduale, rezultate din procesele de hidrodesulfurare, ce conțin, în părți aproximativ egale, hidrogen sulfurat, amoniac și apă.

Procedeul Claus este folosit, de mulți ani, pentru trecerea gazelor acide, conținînd hidrogen sulfurat, în sulf elementar, reducînd, astfel, răspîndirea emisiunilor de gaze cu sulf în atmosferă.

Cu toate îmbunătățirile aduse acestui procedeu în ultimul timp, gradul de recuperare a sulfului nu a putut depăși 98%, situație în care gazele reziduale evacuate continuă să polueze atmosfera.

Pe de altă parte, în ultimii ani, ca urmare a creșterii ponderii utilizării țițeiurilor sulfuroase, procesele de hidrodesulfurare au devenit tot mai răspîndite în rafinării, situație în care cantitățile de gaze reziduale conținînd hidrogen sulfurat și amoniac au devenit tot mai mari.

Noul procedeu Amoco permite o recuperare practic totală a sulfului, respectiv, eliminarea hidrogenului sulfurat din gazele reziduale, ce se răspîndesc în atmosferă.

Cheia acestui procedeu constă în folosirea unui reactor termic, în care sînt introduse un arzător, împreună cu gaze acide, lipsite de amoniac, în cantități controlate, pentru a se realiza condițiile de temperatură și concentrație care să permită descompunerea amoniacului în azot și apă și oxidarea hidrogenului sulfurat, în bioxid de sulf și apă. Gazele rezultate din reactor sînt, apoi, amestecate cu gaze proaspete, conținînd hidrogen sulfurat și lipsite de amoniac, și introduse într-un reactor catalitic, pentru formarea sulfului elementar. Pentru realizarea acestei reacții, amestecul de gaze este răcit, cu recuperarea căldurii. În aceste condiții, sulful elementar rezultat se condensează și se separă din fluxul de gaze. Acesta este trecut, în continuare, printr-un al doilea reactor catalitic, în care urmele de hidrogen sulfurat, bioxid de sulf, sulfură de carbonil și sulfură de carbon, nereacționate în primul reactor, sînt trecute în sulf elementar.

Procedeul este utilizat pe scară industrială, în peste 300 de instalații, construite în 26 de țări.

b. **Procedeul Claus**

Acest procedeu permite recuperarea sulfului elementar din gaze acide, conținînd hidrogen sulfurat. El este economic, cînd conținutul de hidrogen sulfurat al gazelor acide depășește 30%.

Procedeul Claus constă din introducerea gazelor acide, în amestec cu aerul, în cantități stoechiometrice, într-un reactor, în care, o treime din hidrogenul sulfurat este ars la bioxid de sulf, care (împreună cu hidrogenul sulfurat neoxidat) reacționează, în prezență de catalizatori, cu formare de sulf și apă. Gazele rezultate din reactor sînt răcite, pentru recuperarea căldurii și condensarea vaporilor de sulf formați, într-un condensator.

După separarea sulfului, acestea sînt reîncălzite, cu o parte din gazele fierbinți rezultate din reactor, pentru a ajunge la temperatura de reacție, și trecute printr-un al doilea reactor, în care are loc, de asemenea, formarea sulfului elementar. În acest mod, nu sînt necesare schimbătoare de căldură suplimentare. După răcirea acestora, cu recuperarea căldurii, ele sînt trecute printr-un condensator, în care are loc recuperarea sulfului lichid. Gazele reziduale, evacuate de la ultimul condensator, sînt trimise la o instalație de purificare, care reține compușii reziduali ai sulfului.

Căldura de reacție din reactoare se recuperează, sub formă de abur de înaltă presiune, iar căldura, degajată la condensarea vaporilor de sulf, sub formă de abur de joasă presiune.

Procedeul permite un grad de recuperare a sulfului de 92—95%, în cazul folosirii a două reactoare catalitice, și de încă 2—4%, în cazul folosirii a trei reactoare catalitice.

Procedeul este industrializat în cîteva sute de instalații, amplasate în numeroase țări, capacitatea de producție a instalațiilor variind între sub o tonă și peste 2000 t/zi sulf, cu o medie de circa 100 t/zi sulf.

c. **Procedeul Stretford**

Acest procedeu permite eliminarea totală a hidrogenului sulfurat și eliminarea parțială a compușilor organici ai sulfului din gazele naturale sau din gazele industriale. Conținutul rezidual de hidrogen sulfurat, după prelucrare, nu depășește 1 p.p.m. vol. Procedeul menționat permite prelucrarea gazelor, la orice presiune între o atmosferă și 70 at, iar sulful recuperat, cu o puritate de minim 99%, poate fi livrat, în stare topită sau de bulgări, mărimea particulelor de sulf fiind, în acest ultim caz, între 0,5 și 25 microni. Sulful recuperat prin acest procedeu poate fi utilizat ca atare, în agricultură, ca insecticid, precum și în toate celelalte domenii de utilizare a sulfului elementar.

Pentru recuperarea sulfului, gazele conținînd hidrogen sulfurat sînt spălate, în proces continuu, cu o soluție conținînd carbonat de sodiu, vanadat de sodiu și acid antrachinondisulfonic.

După o scurtă perioadă de utilizare, soluția atinge un echilibru, în ceea ce privește concentrația în bioxid de carbon, așa încît, prin spălarea gazelor, ea reține foarte mici cantități de bioxid de carbon.

Această particularitate permite recuperarea sulfului din gaze reziduale conținînd și bioxid de carbon.

În timpul spălării gazelor, hidrogenul sulfurat se dizolvă în soluția alcalină și este evacuat, la nivelul dorit. Vanadatul

de sodiu reacţionează cu hidrosulfitul format, oxidîndu-l la sulf elementar. Soluţia este regenerată, prin suflare cu aer, care permite reoxidarea vanadului, la starea pentavalentă, printr-un mecanism, care constă din transferul de oxigen, prin intermediul acidului antrachinondisulfonic. Sulful elementar se separă din soluţie prin flotaţie, din spuma rezultată el putînd fi extras prin mai multe procedee, în funcţie de destinaţie şi de capacitatea de producţie a instalaţiei. Astfel, pentru instalaţiile mici, filtrarea constituie cea mai economică cale de recuperare a sulfului, în timp ce pentru instalaţii de capacităţi mari, separarea prin centrifugare, urmată de topire, apare a fi mai avantajoasă.

Reacţia de oxidare a sulfului, în acest procedeu, nu este influenţată de presiune, aşa încît gazele supuse purificării pot fi introduse în instalaţie, la presiunea la care se găsesc. În ceea ce priveşte temperatura de lucru, aceasta poate varia, de la cea a mediului ambiant, pînă la 40°C, interval în care nu se manifestă tendinţe de coroziune a instalaţiei.

Costul instalaţiei depinde de presiunea şi de capacitatea de lucru, de conţinutul iniţial de hidrogen sulfurat al gazelor supuse purificării şi de gradul de purificare dorit. Pentru o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 500 000 m³/zi gaze naturale, la presiunea de 2,1 at, şi cu un conţinut iniţial de hidrogen sulfurat de 0,32% vol., costul unei instalaţii, la limita bateriei, în dolari S.U.A. 1982, pentru a reduce conţinutul în hidrogen sulfurat la 14 p.p.m., este de circa 1,4 mil.$.

Procedeul descris este aplicat industrial în 110 instalaţii, de mărimi diferite.

d. Procedeul MCRC de recuperare a sulfului cu carbonat de calciu

Acest procedeu permite reducerea conţinutului de bioxid de sulf, la sub 50 p.p.m., din gazele reziduale rezultate din instalaţiile Claus, sau de la alte instalaţii, şi care conţin bioxid de sulf, ca de exemplu, de la centrale termice, care folosesc combustibili ce conţin sulf.

Gradul de recuperare a sulfului, prin absorbţie în lapte de var, este de peste 90%, iar cantitatea de carbonat de calciu, folosită în exces, este de pînă la 90%.

Instalaţia este echipată cu o secţie de măcinare a carbonatului de calciu şi una de preparare a şlamului. Utilizarea şlamului de hidroxid de calciu nu este economică. Gazele supuse purificării sînt barbotate prin şlamul de carbonat de calciu, cu formare de sulfit şi sulfat de calciu. Şlamul, format după barbotare, este filtrat pentru eliminarea excesului de apă şi poate fi utilizat, pe baza cercetărilor făcute, în solurile acide unde se obţine o creştere a producţiei de cereale şi de legume (fasole, tomate etc.) Procedeul este aplicat într-o singură instalaţie industrială, în S.U.A., şi constituie obiectul brevetului 3791104.

e. Procedeul Beavon de recuperare a sulfului

Acest procedeu permite purificarea gazelor reziduale conţinînd compuşi ai sulfului, la un nivel care permite evacuarea acestora în atmosferă, în conformitate cu standardele folosite în principalele ţări industrializate. El se aplică, cu precădere, la purificarea gazelor reziduale, provenite din instalaţii Claus.

Procedeul Beavon cuprinde două faze, după cum urmează:

— în prima fază, toţi compuşii cu sulf din gaze sînt trecuţi în hidrogen sulfurat. În acest scop, gazele reziduale, supuse purificării, sînt încălzite la temperatura de reacţie, prin amestecarea lor cu gaze de ardere fierbinţi. Arderea combustibililor, pentru obţinerea acestor din urmă gaze, se face cu o cantitate insuficientă de aer, pentru ca acestea să conţină suficient hidrogen şi oxid de carbon, care să reducă tot bioxidul de sulf, din gazele reziduale supuse purificării, la hidrogen sulfurat. Amestecul de gaze adus la temperatura de reacţie este trecut peste un strat de catalizator, care permite trecerea cantitativă a bioxidului de sulf existent, la hidrogen sulfurat, prin hidrogenare şi hidroliză. Gazele hidrogenate sînt răcite, prin contact direct cu o soluţie tampon, înainte de a fi supuse purificării lor de hidrogen sulfurat;

— în a doua fază, are loc eliminarea hidrogenului sulfurat din gaze. În acest scop, pot fi folosite mai multe procedee, ca Unisulf sau Stretford, care asigură cel mai avansat grad de purificare a gazelor reziduale, astfel încît, după prelucrarea lor printr-unul din aceste procedee, ele pot fi eliminate în atmosferă, fără vreo încinerare prealabilă, iar sulful este recuperat, sub formă de sulf elementar. Alte procedee de eliminare a hidrogenului sulfurat, ca cele cu amine, folosite ca solvenţi, sau procedeul Selectox, pot fi, de asemenea, utilizate, dar gazele astfel purificate trebuie incinerate, înainte de a fi evacuate în atmosferă.

Prima fază decurge, practic, la presiunea atmosferică, sau la o uşoară suprapresiune, pierderile de presiune fiind 0,14—0,21 at. Temperatura de lucru variază între 275 şi 375°C, iar utilajele sînt confecţionate, în întregime, din oţel carbon.

Gazele purificate şi prin a doua fază conţin, în cazul procedeului Stretford, sub 10 p.p.m. hidrogen sulfurat rezidual, sînt lipsite de miros şi pot fi evacuate în atmosferă, fără a fi incinerate. O instalaţie ce recuperează circa 110 t sulf pe zi şi foloseşte, în faza a doua, procedeul Stretford, costă, în dolari S.U.A. 1982, circa 4,6 mil. $, iar costurile zilnice de utilităţi şi chimicale nu depăşesc 600 $.

Acest procedeu este industrializat în 52 de instalaţii, amplasate în S.U.A., Japonia şi în ţări din Europa, şi s-a extins, în ultimii ani, în ţările industrializate, ca urmare a apariţiei unor reglementări din ce în ce mai severe, în legătură cu prevenirea poluării mediului înconjurător.

f. Procedeul IFP de incinerare catalitică

Acest procedeu permite oxidarea compuşilor sulfului, din gazele reziduale provenite din instalaţii Claus, la temperaturi coborîte, precum şi oxidarea selectivă a hidrogenului sulfurat la sulf sau bioxid de sulf, în gaze bogate în bioxid de carbon.

Gazele destinate purificării prin acest procedeu sînt, mai întîi, preîncălzite la temperatura la care decurge procesul de oxidare catalitică şi, apoi, amestecate cu o cantitate controlată de aer. Acest amestec este, apoi, trecut printr-un reactor catalitic conţinînd catalizatori de tipul RS-103 sau RS-105, în care compuşii sulfului sînt oxidaţi, selectiv, la bioxid de sulf.

Temperatura de combustie este de circa 400°C, iar excesul de oxigen de 0,5—1,5% vol. Durata de utilizare a catalizatorului este de 2—3 ani, iar conţinutul în hidrogen sulfurat rezidual al gazelor este de sub 5 p.p.m. vol.

Economicitatea procedeului constă în faptul că economia de energie termică ce se realizează prin combustie catalitică, în comparaţie cu incinerarea termică, ce decurge la temperaturi de 600—800°C, valorează de peste zece ori mai mult decît costul catalizatorului folosit.

Prima instalaţie industrială, ce a folosit acest procedeu, a fost pusă în funcţiune în anul 1975. În prezent, procedeul este aplicat în şase instalaţii industriale.

g. Procedeul Standard Oil de adsorbţie în pat rece (CBA)

Acest procedeu permite recuperarea suplimentară a sulfului din gazele reziduale, provenite din instalaţia Claus, prin trecerea hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de sulf rezidual în sulf.

Acest procedeu constă din trecerea gazelor reziduale, provenite din instalaţia Claus, printr-un reactor catalitic, în care are loc reacţia Claus, dintre hidrogenul sulfurat şi bioxidul de sulf, cu formare de sulf şi vapori de apă, sulful format fiind adsorbit pe suprafaţa catalizatorului.

Catalizatorul este periodic regenerat, cu recuperarea sulfului.

Folosirea acestui procedeu, în completarea unei instalaţii Claus, duce la creşterea gradului de conversie, de la 95—98, la 98—99,3%.

Gazele reziduale, ce sînt evacuate din reactorul cu adsorbţie la rece, merg direct la incinerator.

Procedeul este aplicat în zece instalaţii industriale, cea mai mare avînd o capacitate de producţie, de 1500 t/zi sulf.

M.L.

Continuare în nr. 6/1984

SPECTROMETRE DE MASĂ

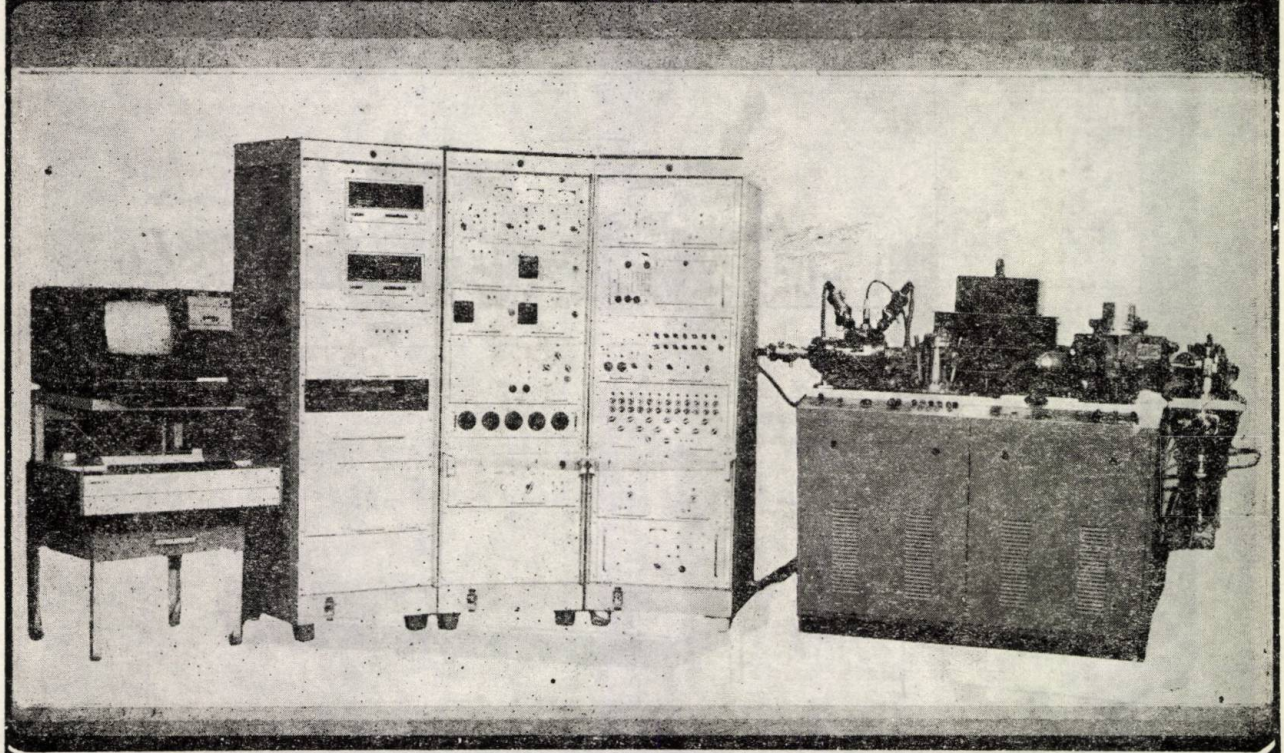
pentru analize de precizie ale structurii elementelor
în formă gazoasă și solidă

larg folosite în:

GEOCHIMIE, GEOLOGIE, GEOCRONOLOGIE
BIOCHIMIE, TEHNICĂ NUCLEARĂ ȘI ALTE DOMENII

- o gamă largă de măsurători ale masei
- randament sporit
- analiză edificatoare

SPECTROMETRELE DE MASĂ	MI 1201 T	MI 1201 V
Randament (la un nivel de 10%)	500	1200
Gama maselor analizate funcție de accelerarea tensiunii		
8 KV	de la 1 la 350 a.e.m.	
5 KV		de la 1 la 3600 a.e.m.
Nivelul minim al conținutului determinat prin analiză	5.10^{-6} % din volum	1.10^{-5} % din volum



Exportator: V/O **Techsnabexport**
USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34,; Telefon: 244—32—85
Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

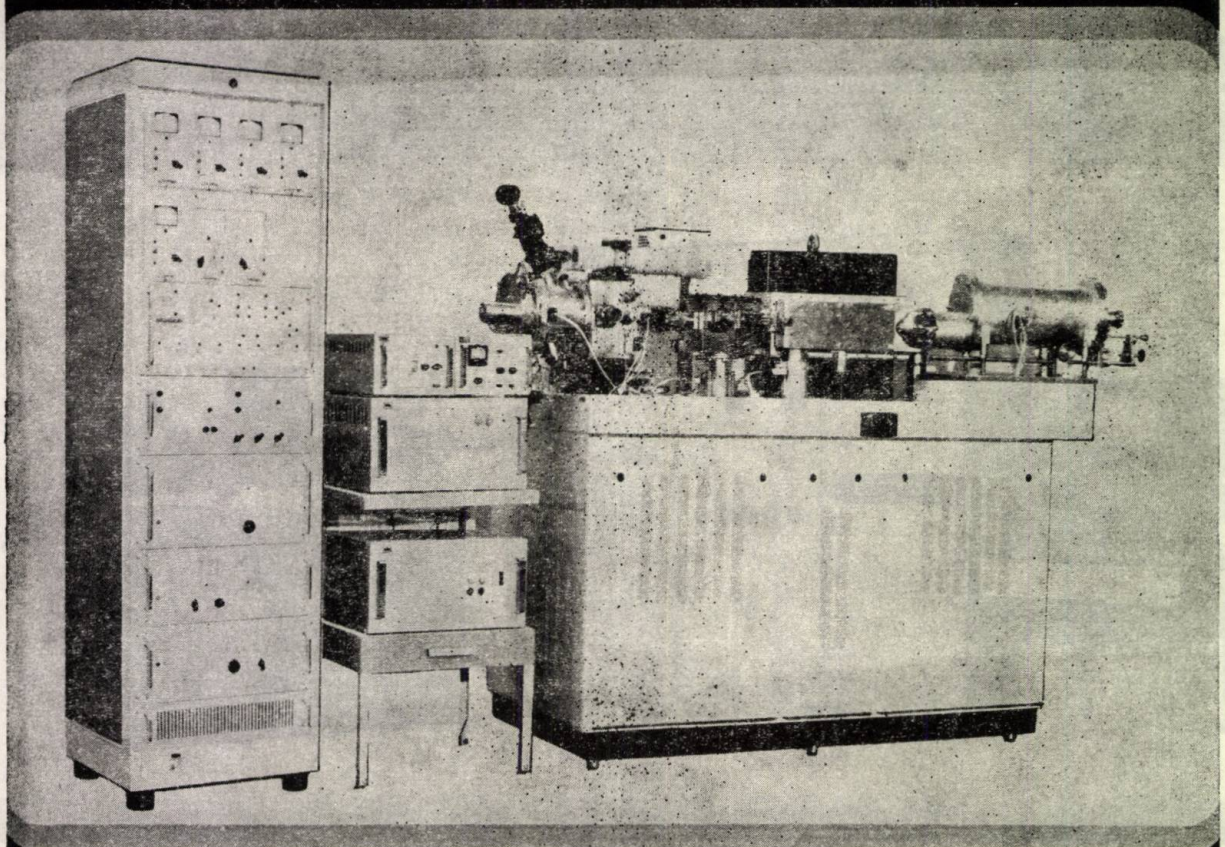
ANALIZATOR TIP LASER AL MASEI SOLIDELOR EMAL-2

- pentru analiza spectrală a masei elementare a corpurilor solide cu proprietăți fizice deosebite
- analiza spectrală a masei locale a corpurilor solide
- determinarea amestecurilor diverselor corpuri, analiza peliculelor fine
- analiza elementară rapidă a formațiunilor geologice complexe

ÎN GEOLOGIE — METALURGIE — PRODUCEREA MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ȘI IZOLATOARE, CRIMINALISTICĂ ȘI ALTE DOMENII

- randament și sensibilitate sporite
- posibilitatea de analizare a razelor laser pe suprafața probelor
- efectuarea analizei fără pregătirea prealabilă a probelor
- înlocuirea rapidă a probelor fără ermetizarea aparatului
- precizia ridicată a analizelor efectuate

ACESTEA SÎNT CALITĂȚILE DE BAZĂ ALE NOULUI APARAT EMAL-2



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85; Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- şampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obţinut din larve de trîntori şi din conţinutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea şi menţinerea echilibrului metabolic al epidermei, influenţînd circulaţia sîngelui la nivelul stratului germinator, menţinerea apei necesare în ţesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor şi a proceselor de cheratinizare şi cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

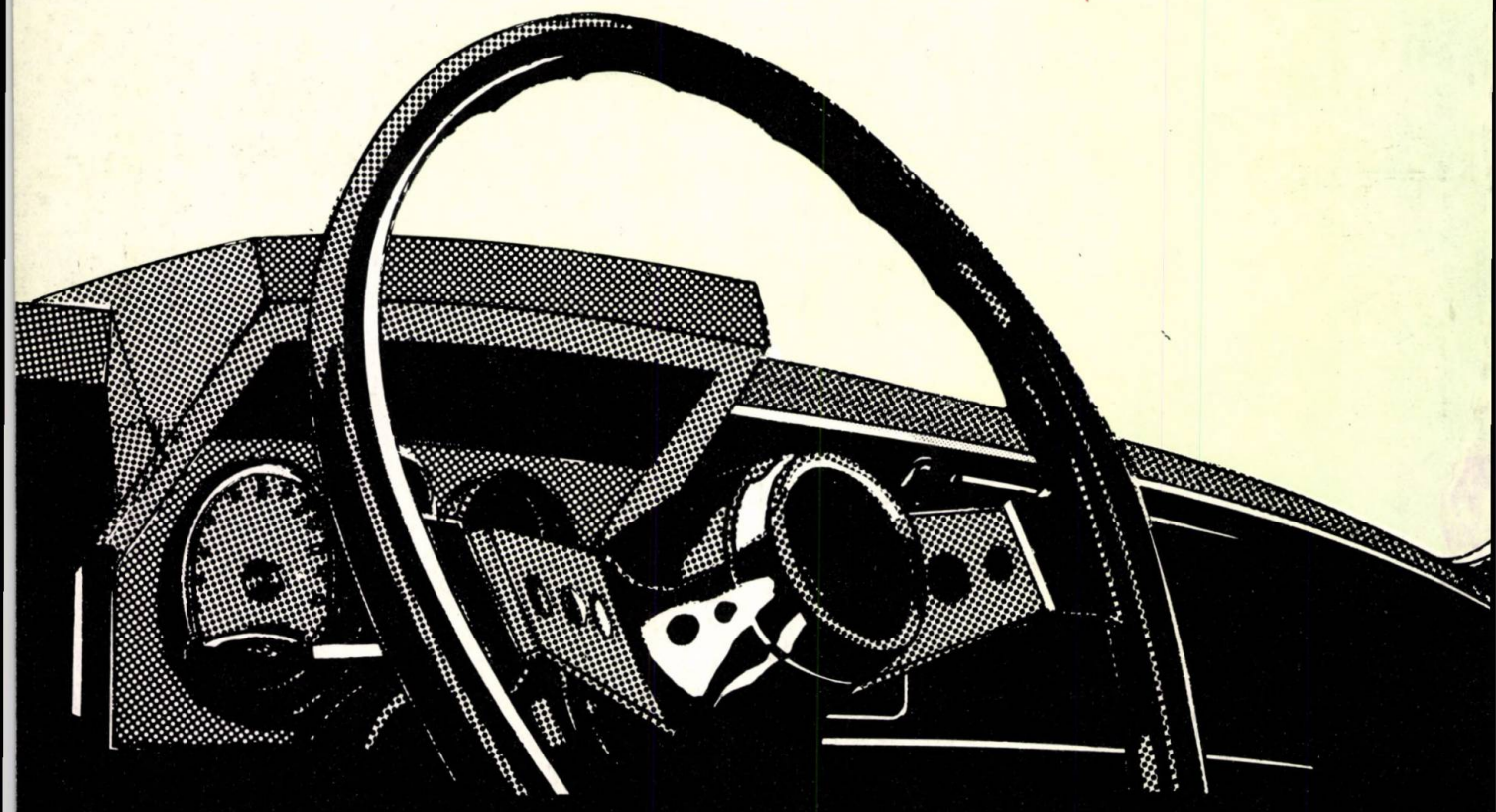
Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, Bucureşti
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, Bucureşti
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.

They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.

Exceptional performance and stability.

They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A, Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10;

Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b

APILARNILPROP®

1984 JUL 25

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iunie 1984
vol. 35 pag. 481—576
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (6) 481—576 (1984)

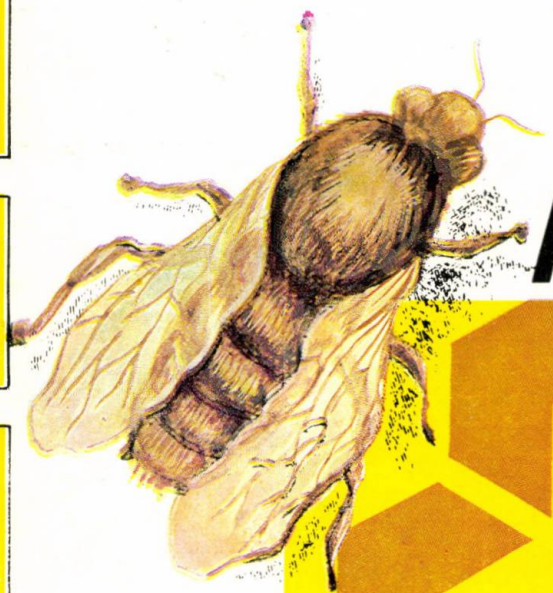
6

Apilarnil®

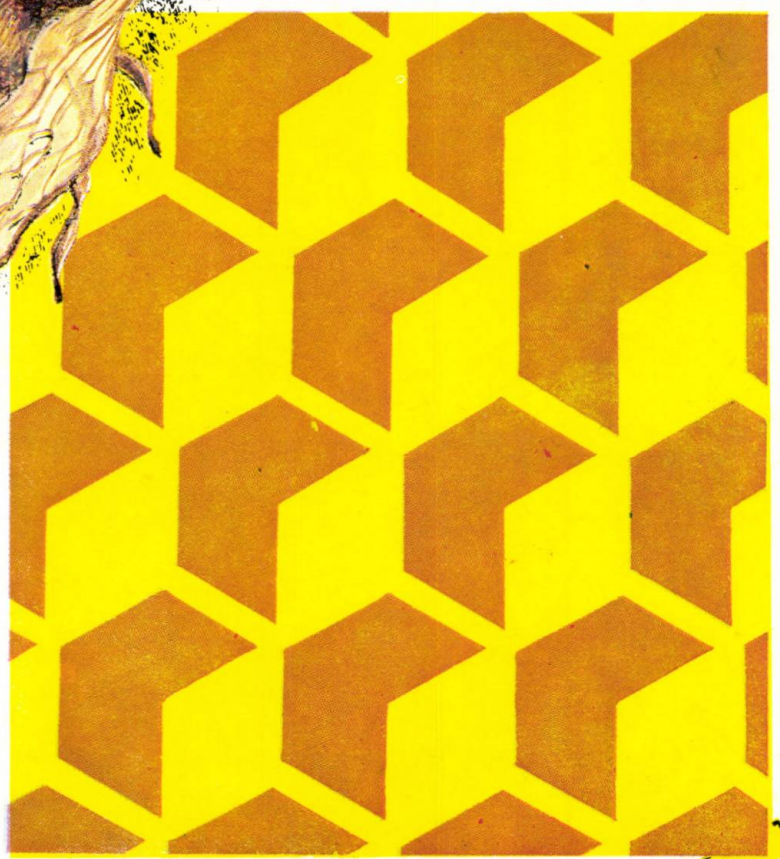
Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b



APILARNILPROP®



Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

OSZTÁLYOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI ÉS KÖNYVTÁR 1883

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iunie 1984
vol. 35 pag. 481—576
Chem. Abs.:
RCBUAU 35 (6) 481—576 (1984)

6

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU, (preşedinte); GAVRIL MUSCA, (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN, (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMILIAN GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÎRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ, (redactor şef adjunct); VICTORIA ANTONIU, (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU, (redactor)

G. GHERASIM, S. PECINCU, M. SAVA, G. RĂCARU, G. MANDRIC şi C. CHIRIAC

Compuşi maleinimidici. II. Bismaleinimide N,N'-disubstituite. Sinteză şi proprietăţi 487

I. SEBE şi A. BARTOS

Pigmenţi organici derivaţi de azonaftoli 495

I. PONORAN şi G. IONIŢĂ

Direcţii de valorificare a unor produse ce rezultă la alchilarea fenolului cu butene 498

V. CIMPU, A. ZAHARIA, M. ZDRAFCU şi I. JITARU

Combinaţii complexe de metale platinice cu derivaţi de fenotiazine. I. Combinaţii complexe ale Pd(II) cu 10-[2-(dimetilamino)propil]fenotiazina 503

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER şi M. MAURER

Produsele Medasol — derivaţi ai acrilamidei. III. Determinarea cu microscopul electronic a maselor moleculare şi a distribuţiei acestora la compusul macromolecular poliacrilamidă MEDASOL TA 507

S. STERNBERG şi A. MATEESCU

Comportarea la polarizare a plumbului, în soluţii de acid sulfuric şi fosforic 510

S. MATACHE

Termolabilitatea substanţelor. VI. Evaluarea efectului de amplificare a procesului de autodegradare termică în fierbătoare, umpluturi, talere şi dispozitive de contact lichid—vapori 515

A. NICOARĂ şi G. C. SUCIU

Modelarea camerelor de radiaţie ale cuptoarelor tubulare 519

C. LUCA, M. TĂRĂBÎC, V. SĂRĂCHIE şi A.F. DĂNEŢ

Metodă şi aparat pentru determinarea mercurului 526

E. CORDOŞ, A. FODOR, A. POPESCU şi L. N. KEKEDY

Evaluarea unui fotodetector cu siliciu pentru fotometria de flacără 531

I. SÂRGHIE şi E. SÎRGHIE

Determinarea spectrofotometrică a elementelor din grupa a III-a. I. Determinarea aluminiului cu hematoxilină 535

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU şi C. LITEANU

Separarea şi detecţia unor pesticide organofosforice prin cromatografie pe strat subţire 539

J. FLOREA, D. ROBESCU, T. PETROVICI, S. LÁNYI, A. VEREŞTOY, C. HAJDU şi I. CONSTANTINESCU

Metodologie pentru testarea aeratoarelor mecanice utilizate la staţiile de epurare a apelor reziduale 543

I. BEJAT

Consideraţii teoretice în calculul plăcilor tubulare subţiri, elastice 548

● **Cronică 558** ● **Documentare 568** ● **Noutăţi pe meridiane 559**
● **Recenzii 492, 499, 506, 530, 534, 542**

Coperta: Combinatul Petrochimic Solventul — Timişoara, Vedere parţială

CONTENTS

G. GHERASIM, S. PECINCU, M. SAVA, G. RĂCARU, G. MANDRIC, C. CHIRIAC

Maleinimidic Compounds. II. Bismaleinimides N,N'—disubstituted. Synthesis and Properties 487

I. SEBE, A. BARTOS

Organic Pigments Derivated from Azonaphtols 495

I. PONORAN, G. IONIȚĂ

Trends in the Turning to Better Account of Some Products which Rusult from the Alkylation of Phenol with Butenes 498

V. CIMPU, A. ZAHARIA, M. ZDRAFCU, I. JITARU

Complex Combinations of Platinic Metals with Phenotiazine Derivatives. I. Complex Combinations of Pd(II) with 10-[2-(dimethylamine)propyl]phenotiazine 503

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, M. MAURER

Medasol Products — Derivatives of Acrylamide. III. Determination of the Molecular Weights and of Their Distribution for the Macromolecula. Compound MEDASOL TA Polyacrylamide by Electronic Microscopy 507

S. STERNBERG, A. MATEESCU

Behaviour at Polarization of Lead in Sulphuric and Phosphoric Acids Solutions 510

S. MATACHE

Thermostability of Substances. VI. Evaluation of the Effect of Amplification of the Thermal Selfdegradation Process in Boilers, Plates, Fillers and Devices for Liquid-vapours Contact 515

A. NICOARĂ, G. C. SUCIU

Modelling of Radiation Chambers of Tube Ovens 519

C. LUCA, M. TĂRĂBÎC, V. SĂRĂCHIE, A. F. DĂNEȚ

Method and Apparatus for Mercury Determination 526

E. CORDOȘ, A. FODOR, A. POPESCU, L. N. KÉKEDY

Evaluation of a Photodetector with Silica for Flame Photometry 531

I. SÂRGIE, E. SÎRGHIE

Spectrophotometric Determination of the 3-rd Group Elements. I. Determination of Aluminium with Hematoxiline 535

C. SÂRBU, C. MĂRUȚOIU, C. LITEANU

Separation and Detection of Some Organophosphoric Pesticides by Thin Layer Chromatography 539

I. FLOREA, D. ROBESCU, T. PETROVICI, S. LÁNYI, A. VEREȘTOY C. HAJDU, I. CONSTANTINESCU

Method for Testing Mechanic Aerators Used in the Water Treatment Installations 543

I. BEJAT

Theoretical Considerations in the Calculus of Elastic Thin Tube Plates 548

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Cover: Petrochemical Plant Solventul — Timişoara. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ГЕРАСИМ, С. ПЕЧИНКУ, М. САВА, Г. РЭКАРУ, Г. МАНДРИК, К. КИРИЯК

Малеинимидные соединения. II. N,N'-двухзамещенные бисмалеинимиды. Синтез и свойства 487

И. СЭБЭ, А. БАРТОС

Органические пигменты, производные азонафтолов 495

И. ПОНОРАН, Г. ИОНИЦЭ

Направления для освоения продуктов, которые получаются алкилированием фенола с бутенами, 498

В. ЧИМПУ, А. ЗАХАРИЯ, М. ЗДРАФКУ, И. ЖИТАРУ

Комплексные соединения платиновых металлов с производными фенотиазина. I. Комплексные соединения Pd(II) с 10-[2-(диметиламино)пропил]-фенотиазином 503

Г. СЭЛКУДЯНУ, Л. ХЕННИНГ-ШЛОССЭР, М. МАУРЭР

Продукты Медасол — производные акриламида. III. Определение электроническим микроскопом молекулярных масс и их распределения у макромолекулярного соединения полиакриламида МЕДАСОЛ ТА 507

С. ШТЕРНБЕРГ, А. МАТЕЕСКУ

Поведение свинца при поляризации в растворах серной и фосфорной кислоты 510

С. МАТАКЕ

Термолабильность веществ. VI. Оценка эффекта усиления процесса термического разложения в кипятильниках, насадках, тарелках и приспособлениях контакта жидкость-пар 515

А. НИКОАРЭ, Г. К. СУЧУ

Моделирование радиационных камер трубчатых печей 519

К. ЛУКА, М. ТЭРЭБЫК, В. СЭРЭКИЕ, А. Ф. ДЭНЕЦ

Метод и аппарат для определения ртути 526

Е. КОРДОШ, А. ФОДОР, А. ПОПЕСКУ, Л. Н. КЕКЕДИ

Оценка фотодетектора с кремнием для фотометрии пламени 531

И. СЫРГИЕ, Е. СЫРГИЕ

Спектрофотометрическое определение элементов группы III. I. Определение алюминия с помощью хематоксилина 535

К. СЫРБУ, К. МЭРУЦОЮ, К. ЛИТЯНУ

Разделение и определение некоторых органофосфорных пестицидов тонкослойной хроматографией 539

Ж. ФЛОРЯ, Д. РОБЕСКУ, Т. ПЕТРОВИЧ, С. ЛАНИЙ, А. ВЕРЕШТОВ, К. ХАЙДУ, И. КОНСТАНТИНЕСКУ

Методология испытания механических аэраторов, применяемых на станциях очистки сточных вод 543

И. БЕЖАТ

Теоретические аспекты расчета тонких, эластических трубных решеток 548

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

ОБЛОЖКА: Нефтехимический Комбинат Солвентул Тимишоара. Частный вид.

INHALT

G. GHERASIM, S. PECINCU, M. SAVA, G. RĂCARU, G. MANDRIC, C. CHIRIAC

Maleinimidverbindungen. II. N, N'-Disubstituierte Bismaleinimide. Synthese und Eigenschaften 487

I. SEBE, A. BARTOS

Von Azonaphtol derivierte organische Pigmente 495

I. PONORAN, G. IONIȚĂ

Verwertungsrichtungen einiger von der Alkylierung des Phenols mit Butenen anfallender Produkte 498

V. CIMPU, A. ZAHARIA, M. ZDRAFCU, I. JITARU

Komplexe Verbindungen der Platinmetalle mit Phenothiazinderivaten. Komplexe Verbindungen des Pd (II) mit 10— 2—(Dimethylamino)propylphenothiazin 503

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, M. MAURER

Medasol-Produkte — Derivate von Akrylamid. III. Bestimmung mit dem Elektronenmikroskop der Molekularmassen und deren Verteilung in der Makromolekularverbindung Polyakrylamid MEDASOL TA 507

S. STERNBERG, A. MATEESCU

Polarisationsverhalten des Bleis in Schwefel- und Phosphorsäurelösungen 510

S. MATACHE

Thermolabilität der Stoffe. VI. Bewertung des Verstärkungswirkung des thermischen Selbstschädigungsprozesses in Kochern, Füllsoffen, Tellern und Flüssigkeits-Dampf-Kontaktvorrichtungen 515

A. NICOARĂ, G. C. SUCIU

Modellierung der Strahlungskammern der Rohröfen 519

C. LUCA, M. TĂRĂBÎC, V. SĂRĂCHIE, A. F DĂNEȚ

Methode und Einrichtung zur Bestimmung des Quecksilbers 526

E. CORDOȘ, A. FODOR, A. POPESCU, L. N. KEKEDY

Bewertung eines Siliciumphotodetektors für Flammphotmetrie 531

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE

Spektrophotometrische Bestimmung der Elemente der III. Gruppe. I. Bestimmung des Aluminiums mit Hematoxilin 532

C. SÂRBU, C. MĂRUȚOIU, C. LITEANU

Trennung und Detektion einiger organophosphorischer Pestizide durch Dünnschichtchromatographie 539

J. FLOREA, D. ROBESCU, T. PETROVICI, S. LÁNYI, A. VEREȘTOY, C. HAJDU, I. CONSTANTINESCU

Prüfmethodik für in den Abwasserreinigungsstationen verwendete mechanische Belüftungsanlagen 543

I. BEJAT

Theoretische Betrachtungen in der Berechnung der dünnen elastischen Rohrplatten 548

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das petrochemische Kombinat Solventul – Timișoara. Teilansicht

SOMMAIRE

G. GHERASIM, S. PECINCU, M. SAVA, G. RĂCARU, G. MANDRIC, C. CHIRIAC

Composés maléinimidiques. II. Bismaléinimides N,N' -disubstituées. Synthèse et propriétés 487

I. SEBE, A. BARTOS

Pigments organiques dérivés des azonaphtols 495

I. PONORAN, G. IONIȚĂ

Directions de valorisation de quelques produits qui résultent à l'alkylation du phénol à butènes 498

V. CIMPU, A. ZAHARIA, M. ZDRAFCU, I. JITARU

Combinaisons complexes de métaux platiniques à dérivés de phénothiazines. I. Combinaisons complexes du Pd(II) à 10—[2-(diméthylamino)propyle]phénothiazine 503

G. SĂLCUDEANU, L. HENNING-SCHLOSSER, M. MAURER

Produits Medasol-dérivés de l'acrylamide. III. Détermination à l'aide du microscope électronique des masses moléculaires et de la distribution de celles-ci au composé macromoléculaire polyacrylamide MEDASOL TA 507

S. STERNBERG, A. MATEESCU

Comportement du plomb à la polarisation, en solutions d'acide sulfurique et phosphorique 510

S. MATACHE

Thermolabilité des substances. VI. Evaluation de l'effet d'amplification du processus d'autodégradation thermique dans lessiveurs, remplissages, plateaux et dispositifs de contact liquide-vapeurs 515

A. NICOARĂ, G. C. SUCIU

Modélage des chambres de radiation des fours tubulaires 519

C. LUCA, M. TĂRĂBÎC, V. SĂRĂCHIE, A. F. DĂNEȚ

Méthode et appareil pour la détermination du mercure 526

E. CORDOȘ, A. FODOR, A. POPESCU, L. N. KEKEDY

Evaluation d'un photodétecteur à silicium pour la photométrie à flamme 531

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE

Détermination spectrophotométrique des élements du III-ème groupe. I. Détermination de l'aluminium à hématoxyline 535

C. SÂRBU, C. MĂRUȚOIU, C. LITEANU

Séparation et détection de quelques pesticides organophosphoriques par chromatographie à couche mince 539

J. FLOREA, D. ROBESEU, T. PETROVICI, S. LÁNY, A. VEREȘTOY, C. HAJDU, I. CONSTANTINESCU

Méthodologie pour tester les aérateurs mécaniques utilisés aux stations d'épuration des eaux résiduaires 543

I. BEJAT

Considérations théoriques dans le calcul des plaques tubulaires minces, élastiques 548

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

COUVERTURE: Combinat pétrochimique Solventul-Timișoara. Vue partielle

Tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu i-a fost conferit titlul de Doctor în Științe Honoris Causa al Universității din Islamabad

Este binecunoscut faptul că între 8 și 11 mai a avut loc vizita oficială de prietenie a președintelui Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, în Republica Islamică Pakistan și Republica Arabă Siriană. Aceste vizite s-au înscris ca repere de o semnificație deosebită prin rezultatele lor concrete atît în ceea ce privește dezvoltarea relațiilor reciproce, cît și în ce privește cauza păcii, progresului și înțelegerii internaționale. Ele au relevat, totodată, consecvența politicii românești de amplificare și întărire neîntreruptă a legăturilor sale cu țările în curs de dezvoltare, cu țările lumii a treia, de promovare a relațiilor cu toate statele indiferent de orînduirea socială pe baza principiilor și normelor noi de raporturi internaționale, respectului strict al independenței și suveranității naționale, egalității depline în drepturi, avantajului reciproc, neamestecului în treburile interne, nerecurgerii la forță sau la amenințarea cu folosirea forței, dreptului inalienabil al fiecărui popor de a-și decide de sine stătător destinul.

Vizitele în Pakistan și Siria au prilejuit o evaluare semnificativă a stadiului cooperării României cu cele două țări, precum și a perspectivelor dezvoltării raporturilor de colaborare.

Un moment de semnificativă rezonanță în cadrul vizitei din Pakistan l-a constituit conferirea în cadrul unei ceremonii la Universitatea din Islamabad

a titlului de Doctor în Ştiinţe Honoris Causa tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, prim viceprim-ministru al guvernului, preşedintele Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie.

Acest moment, reunind înalte personalităţi ale vieţii ştiinţifice şi universitare pakistaneze, a evidenţiat pregnant aleasa preţuire de care se bucură personalitatea tovarăşei Elena Ceauşescu, savant de renume mondial, a cărei activitate ştiinţifică şi politică justă pusă în slujba progresului şi bunăstării poporului român, a valorificării în scopuri paşnice a resurselor creatoare de care dispune umanitatea întruneşte cele mai elogioase aprecieri.

Cuvîntarea tovarăşei Elena Ceauşescu

Domnule preşedinte al Republicii Islamice Pakistan, Rector al Universităţii din Islamabad,

Doamnelor şi domnilor.

Doresc, în primul rînd, să vă exprim mulţumirile mele pentru hotărîrea de a-mi acorda titlul de Doctor în Ştiinţe Honoris Causa al Universităţii dumneavoastră, pentru această caldă manifestare ce ne-a fost rezervată şi pentru aprecierile făcute la adresa activităţii pe care o desfăşor pe tărîmul ştiinţei şi culturii.

Ne aflăm în ţara dumneavoastră în cadrul unei vizite oficiale de prietenie pe care preşedintele Republicii Socialiste România o face la invitaţia preşedintelui Republicii Islamice Pakistan.

Folosesc acest prilej, pentru a vă adresa dumneavoastră, cadrelor didactice, studenţilor şi colaboratorilor universităţii,

un salut călduros din partea mea, a tuturor oamenilor de știință, învățămînt și cultură din țara noastră.

Consider distincția ce mi-a fost acordată ca o apreciere adusă științei și culturii românești și, totodată, ca o expresie a bunelor relații de prietenie româno-pakistaneze, a dorinței popoarelor noastre de a întări colaborarea în toate domeniile de activitate, inclusiv în domeniile atît de importante ale învățămîntului, științei și culturii.

Apreciem în mod deosebit activitatea și contribuția pe care universitatea dumneavoastră o aduce la dezvoltarea științei și culturii naționale pakistaneze, la promovarea tehnologiilor moderne, la formarea și pregătirea cadrelor de specialitate necesare diferitelor sectoare ale economiei naționale și ale vieții sociale. Vă dorim dumneavoastră și întregului colectiv al acestui important așezămînt universitar al Republicii Pakistaneze noi și tot mai mari realizări în activitatea viitoare.

Aș dori să folosesc acest prilej pentru a vă prezenta unele din realizările și preocupările României socialiste în dezvoltarea generală a țării, și, îndeosebi, în domeniul științei, învățămîntului și culturii. Anul acesta poporul nostru va sărbători împlinirea a patru decenii de la victoria revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, care a deschis întregii țări calea dezvoltării sale libere și independente, a făuririi noii orînduiri sociale. În această perioadă, România a cunoscut o puternică dezvoltare, transformîndu-se dintr-o țară agrară slab dezvoltată într-un stat industrial-agrar, cu o economie modernă, dinamică, în continuu progres. Țara noastră realizează astăzi o producție industrială de peste 50 de ori mai mare decît înainte de eliberare. Au fost create ramuri industriale noi, s-a dezvoltat puternic agricultura, a fost dotată cu tehnică modernă întreaga economie românească.

La toate aceste importante realizări au adus o contribuție activă știința, învățămîntul și cultura, cărora statul nostru socialist le acordă o atenție deosebită și le creează condiții optime de dezvoltare. România alocă, an de an, fonduri însemnate pentru lărgirea și modernizarea continuă a bazei tehnico-materiale a cercetării științifice, precum și pentru dezvoltarea învățămîntului. În țara noastră s-a generalizat învățămîntul obligatoriu de 10 ani. Dispunem în prezent de o largă rețea de unități școlare de toate gradele, de licee, școli profesionale, universități — de un învățămînt modern, diversificat. Învățămîntul superior asigură cadrele de specialiști pentru toate sectoarele economiei naționale și ale vieții sociale din țara noastră. În același timp, învățămîntul nostru superior asigură pregătirea de specialitate a circa 20 000 de tineri din alte țări, îndeosebi din țările în curs de dezvoltare.

În organizarea și desfășurarea învățămîntului din țara noastră punem un accent deosebit pe realizarea unei strînse unități între învățămînt, cercetare și producție — ca o condiție esențială a asigurării unei temeinice pregătiri teoretice și practice a tineretului, în strînsă concordanță cu necesitățile reale ale țării, cu cerințele progresului tehnic modern.

În cadrul politicii sale generale, România acordă o atenție deosebită dezvoltării colaborării și conlucrării cu alte state, în condiții de deplină egalitate, de respect al independenței și suveranității naționale, neamestec în treburile interne și avantaj reciproc. În acest context, doresc să menționez atenția deosebită pe care țara noastră o acordă lărgirii colaborării și cooperării pe tărîmul științei și tehnologiei, al schimburilor științifice și culturale.

Consider că atît România cît și Pakistanul, ca țări care doresc să înainteze tot mai rapid pe calea progresului, a dezvoltării libere, independente, sînt profund interesate ca, odată cu întărirea colaborării economice reciproc avantajoase, să conlucreze și să coopereze tot mai strîns și în domeniul cercetării științifice și tehnologice, al învățămîntului și culturii. Există largi posibilități pentru a realiza contacte mai strînse, o conlucrare mai activă între diferitele institute și unități de cercetare și învățămînt din țările noastre.

În epoca noastră, știința, învățămîntul și cultura au un rol de prim ordin în asigurarea progresului, în ridicarea bunăstării materiale și spirituale a popoarelor. Astăzi, oamenii de știință și cultură de pe toate meridianele planetei trebuie să acționeze cît mai uniți, împreună cu popoarele lor, pentru a da răspuns marilor probleme ce confruntă omenirea — problemele lichidării subdezvoltării, ale energiei și materiilor prime, alimentației, sănătății și altor probleme legate de asigurarea unei vieți mai bune, de progres, bunăstare și civilizație.

În același timp, pornind de la împrejurările grave și complexe ale vieții internaționale, în fața primejdiei nucleare, ce amenință întreaga omenire, oamenii de știință, care cunosc cel mai bine ce ar însemna un război nuclear, trebuie să acționeze uniți, să se afle în primele rînduri ale marilor mișcări pentru pace și dezarmare, pentru apărarea dreptului fundamental al popoarelor la viață, la existență liberă și demnă, la independență și pace.

România, în cadrul politicii sale consecvente de pace și colaborare, se pronunță și militează hotărît pentru dezarmare și, în primul rînd, pentru dezarmare nucleară. Țara noastră consideră că, în Europa, problema fundamentală este oprirea amplasării de rachete nucleare cu rază medie de acțiune și reluarea tratativelor sovieto-americane în vederea eliminării acestor rachete și a oricăror arme nucleare de pe continent. Trebuie făcut totul pentru înlăturarea pericolului unui război mondial care, în condițiile actuale, s-ar transforma inevitabil într-o catastrofă nucleară ce ar putea distruge întreaga planetă, însăși viața pe Pămînt. Împreună cu întregul nostru popor, oamenii de știință și cultură își afirmă cu hotărîre dorința de a face totul și de a conlucra activ cu oamenii de știință și cultură din celelalte țări, cu toate popoarele, pentru o politică de pace și dezarmare, de apărare a liniștii și a vieții oamenilor, de progres și bunăstare.

Pornind de la rolul deosebit de important pe care întîlnirile și convorbirile la nivel înalt, între președinții celor două țări ale noastre, îl au în dezvoltarea generală a bunelor relații dintre România și Pakistan, îmi exprim convingerea că și actuala vizită se va înscrie, prin rezultatele sale, ca un nou și important moment în întărirea colaborării și conlucrării româno-pakistaneze, atît pe plan bilateral, cît și pe arena internațională. Sînt încredințată că la promovarea acestor relații o contribuție activă vor aduce și oamenii de știință, învățămînt și cultură din țările noastre, că, împreună, ei vor găsi noi căi și mijloace de a dezvolta legături cît mai strînse, de colaborare și schimb de informații științifice, tehnice și culturale, în interesul dezvoltării economice și sociale, al cauzei generale a progresului și păcii în lume.

Vă mulțumesc, încă o dată, domnule președinte și domnilor membri ai Senatului și Consiliului Universității, pentru înaltul titlu ce mi-a fost acordat și vă urez, dumneavoastră, tuturor, mult succes și multe realizări în întreaga activitate de dezvoltare a științei, învățămîntului și culturii, precum și în lupta pentru pace.

Adresez poporului pakistanez prieten cele mai bune urări de progres și prosperitate, de dezvoltare liberă și independentă pe drumul bunăstării și fericirii. (Vii aplauze).

GEORGETA M. GHERASIM
SILVIA PECINCU
MITICĂ SAVA
GETA RĂCARU
GHEORGHE MANDRIC
CONSTANTIN CHIRIAC

Compuși maleinimidici. II. Bismaleinimide N,N′-disubstituite: sinteză și proprietăți*

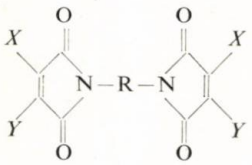
C.Z.: 547.298.5

A doua lucrare din această serie prezintă, la zi, chimia bismaleinimidelor N,N′-disubstituite. Datorită bifuncționalității lor, compușii bismaleinimidici participă la numeroase reacții de adiție și cicloadiție, conducînd la noi polimeri termostabili avînd excelente proprietăți fizico-mecanice și electrice.

The second part of this series up-dates the chemistry of bismaleinimides N,N′-disubstituted. Owing to their difunctionality, the bismaleinimide compounds participate in the numerous addition and cycloaddition reactions, leading to the new thermostable polymers having excelent physicomechanic and electric properties.

Вторая часть серии статей относится к химии И,И′-двухзамещенных бисмалеинимидов. Благодаря своей бифункциональности бисмалеинимидные соединения участвуют в многочисленных реакциях присоединения и циклоприсоединения, приводящих к новым термостабильным полимерам, обладающим превосходным физико-механическими и электрическими свойствами.

Necesitățile practice ale chimiei polimerilor au adus în lumină o clasă de derivați maleinimidici, bismaleinimidele (I), care conțin două cicluri imidice legate printr-un radical alifatic sau aromatic. Proprietățile remarcabile ale rășinilor bismaleinimidice și domeniile multiple de aplicabilitate [1—5] au orientat foarte mult cercetările spre studiul sintezei și al proprietăților compușilor (I). Această lucrare își propune o trecere în revistă a principalelor metode de



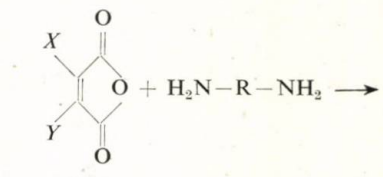
(I)

obținere și proprietăți ale bismaleinimidelor N,N′-disubstituite (I).

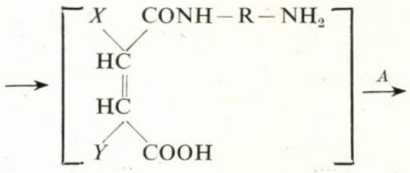
I. Metode de sinteză a bismaleinimidelor N,N′-disubstituite

1. Reacția anhidridei maleice cu diaminele

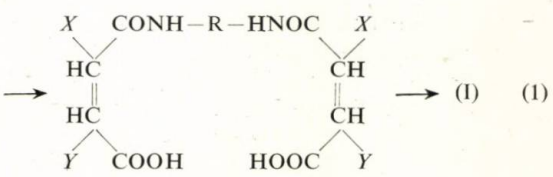
Prepararea imidelor (I) prin reacția anhidridei maleice cu diaminele urmează o cale asemănătoare cu cea a maleinimidelor N-substituite [6]. Datorită prezenței a două grupe aminice, reacția decurge în trei faze (reacția 1). Primele două faze—procese exoterme — au loc relativ ușor, prin atacul succesiv al



(A)



(II)



(III)

grupelor aminice [7] asupra ciclului anhidridic, cu formarea unui intermediar reactiv (II), care conduce la acidul bismaleamic (III). Cea de-a treia fază — un proces endoterm — are loc în prezența agenților de

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **32**, Nr. 11, 1981, p. 1047.

Dr. chim. GEORGETA M. GHERASIM, chim. SILVIA PECINCU, chim. MITICĂ SAVA, chim. GETA RĂCARU, dr. chim. GHEORGHE MANDRIC și dr.chim. CONSTANTIN CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

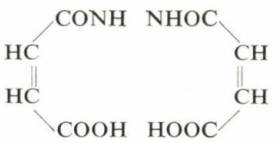
ciclodeshidratare, la temperaturi moderate, cu formarea bismaleinimidelor (I).

Sinteza combinațiilor (I) și (III) se bazează, în principal, pe metoda lui S e a r l e [8]. Drept agenți de ciclodeshidratare s-au utilizat amestecuri de: anhidridă acetică (Ac_2O)-acetat de sodiu [8—16] sau potasiu [17], Ac_2O-trietilamină [18], Ac_2O-trietilamină în prezența catalizatorilor săruri de nichel [19], cobalt [20], calciu [21] sau săruri ale metalelor tranziționale [22], acizi minerali — săruri de amoniu ale acestora [23] sau simpla refluxare în etanol [24]. Stabilirea condițiilor de reacție depinde de structura reactanților [6,8—24], temperaturile înalte favorizînd formarea imidelor (I).

Reacția anhidridei maleice cu aminoalchilsilani [25], cu melamină [26] sau cu tris(aminofenil)fosfați [27] conduce la trismaleinimidele corespunzătoare, utilizate la fabricarea plastifianților, a filmelor termoizolante, a presatelor, a materialelor termorigide etc. [25—27].

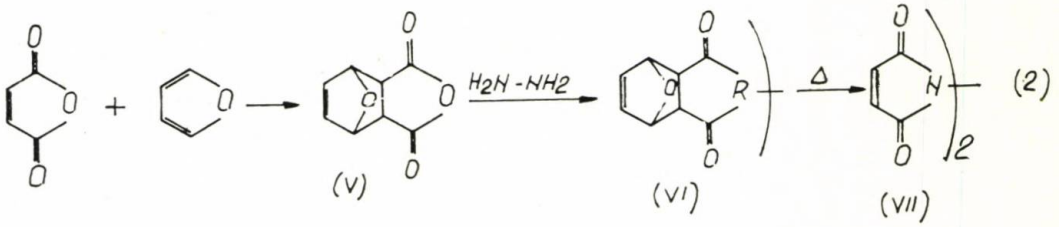
2. Reacția retrodienică Diels-Alder

Studiile efectuate asupra reacției de ciclodeshidratare a acidului (IV) [28] au relevat faptul că nu rezultă N,N'-bismaleinimida (VII). Pentru prepararea acestui compus s-a utilizat reacția retrodienică Diels-Alder



(IV)

[29]. Principiul acestei metode constă în efectuarea reacției Diels-Alder între anhidrida maleică—filodienă — și furan-dienă — cu formarea aductului (V), care este supus condensării cu hidrazina conducînd la imida (VI). Descompunerea pirolitică a compusului (VI) regenerează diena, formînd bismaleinimida (VII) (reacția 2):

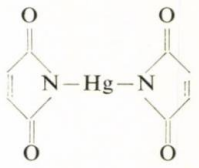


3. Reacția maleinimidelor N-substituite cu diferiți compuși

Prin tratarea N-metilolmaleinimidei cu acid *p*-toluensulfonic sau clorură de zinc, s-a obținut bis(maleinimidometil)eterul [30]. Un amestec de paraformaldehidă, maleinimidă, acid sulfuric și un compus aromat conduce la bismaleinimide N,N'-disubstituite cu aplicații industriale deosebite [31]. Din clorura *p*-maleinimidobenzoilică și bisalcooli aromatici s-au izolat bismaleinimidoesteri folosiți la fabricarea articolelor plastifiate și a izolatorilor electrici [32].

Plecînd de la maleinimida de sodiu sau potasiu și derivați organici cloruranți sau cloruri anorganice, s-au obținut bis- și tri-maleinimide noi, utilizate ca agenți de vulcanizare [33].

Cîteva bismaleinimide (I, $X = Y = H$, R = Hg, *m*-$C_6H_4COOSn(O)Bu_2OOCC_6H_4$-*m*) ce conțin un metal

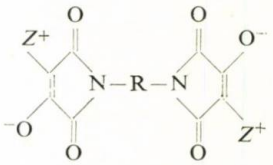


(VIII)

între ciclurile imidice s-au sintetizat fie din maleinimidă de argint și $HgCl_2$ [34], fie din acid *m*-maleinimidobenzoic și Bu_2SnO [35]. Metoda propusă la prepararea imidei (VIII) a fost folosită în sinteza nucleozidelor [34].

Anhidridele maleinimidoftalice tratate cu diamine sau cloruri acide conduc la compuși bismaleinimidici, din care se pot obține fibre, filme pentru izolații electrice etc. [36].

Prin reacția diclormaleinimidelor N-substituite cu amine terțiare, s-a reușit separarea bismaleinimidil-



(IX)

betainelor (IX) care își găsesc aplicații ca bactericide și agenți antiparazitici [37].

II. Proprietățile fizice ale bismaleinimidelor N,N'-disubstituite

Toate bismaleinimidele studiate pînă în prezent sînt substanțe solide, cristaline, cu temperaturi de topire fixe. Au fost efectuate puține studii asupra proprietăților fizice ale compușilor (I), datele spectrale fiind discutate numai în cadrul lucrărilor ce se ocupă cu proprietățile chimice [37—140].

III. Proprietățile chimice ale bismaleinimidelor N',N'-disubstituite

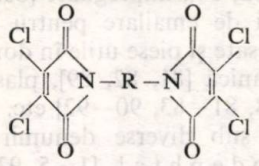
Datorită vecinătății cu grupele carbonilice, dublele legături etilenice din bismaleinimidele (I) posedă o densitate mică de electroni. Ca urmare, aceste legături nesaturate devin susceptibile la atacul unei varietăți foarte mari de reactanți. Fiind caracterizate prin bifuncționalitate, bismaleinimidele (I) conduc la polimeri de substituție, adiție sau cicloadiție cu numeroase aplicații industriale [1—5].

1. Reacții de substituție

1.1. R e a c ț i i d e c l o r u r a r e

Reacția de clorurare a compușilor (I, $X = Y = H$) a fost abordată de curînd [38]. Sintezele se efectuează în

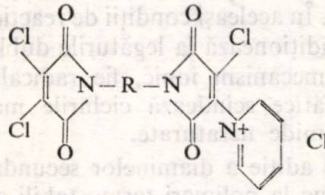
piridină cu clorură de tionil, obținîndu-se tetraclorbismaleinimidele (X) cu randamente înalte. Studiile



(X)

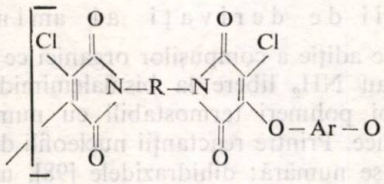
efectuate au dus la concluzia că reacția se produce prin intermediul unor compuși ionici (XI), puși în evidență pe cale analitică și spectrală [38].

Derivații tetracloruraţi participă la reacții de substituție.



(XI)

Aminele terțiare acționează asupra compușilor (X), conducînd la bismaleinimidil-betainele (IX) [37].



(XII)

În prezența bazelor, bisfenolii reacțiooează cu bismaleinimidele (X), dînd naștere la poliimidtioeterii (XII), caracterizați prin proprietăți fizico-mecanice excepționale și termostabilitate ridicată [4, 39].

2. Reacții de adiție

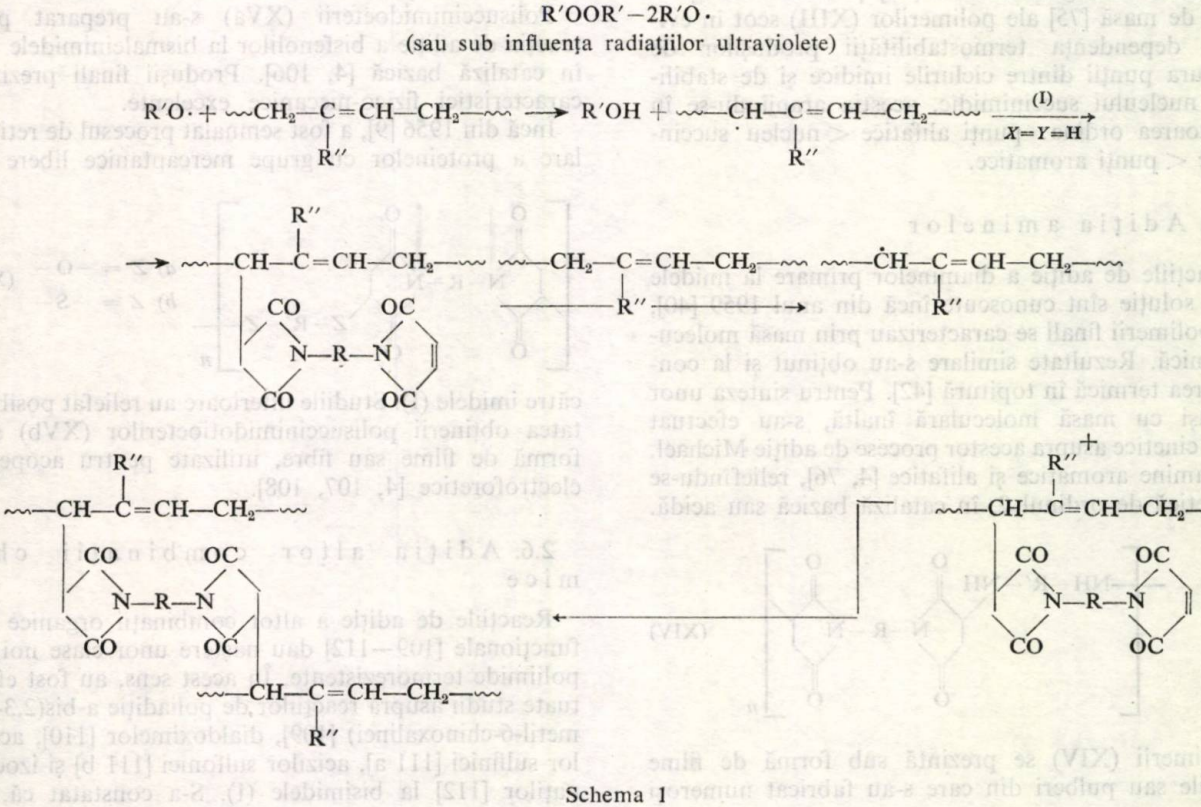
2.1. Reacții de reducere

Reacțiile de reducere al bismaleinimidelor au fost studiate mai puțin, ele fiind utilizate, în principal, pentru dovedirea unor structuri mai complicate. La trecerea unui curent de hidrogen peste o soluție de imidă (VII) în acetonă, în prezența oxidului de platină, s-a obținut N,N'-bissuccinimida [29 a].

2.2. Reacții de adiție de tip vinilic

Reacțiile de adiție de tip vinilic stau la baza tuturor proceselor de reticulare și vulcanizare la care participă compușii (I), fie în prezența unor cantități catalitice de peroxizi, fie fotochimic. Din punct de vedere practic, aceste procese au o valoare deosebită, deoarece produșii finali sînt lipsiți de porozitate, prezentînd indici fizico-mecanici și termici înalți, tehnica de fabricație nu necesită temperaturi ridicate, iar prețul de cost este scăzut, în raport cu alți agenți.

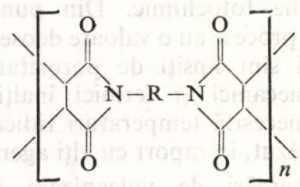
Primele încercări de vulcanizare a polimerilor nesaturați cu bisimidele (I) se cunosc încă din 1958 [40]. Cerințele practice ale industriei moderne au adus noi contribuții în acest domeniu, prin folosirea compușilor (I) ca agenți de vulcanizare pentru o serie întreagă de produși naturali și sintetici, în special cauciucuri [11, 33, 40—48]. Mecanismul de vulcanizare acceptat este de natură radicalică și se produc în trepte, un exemplu fiind dat în schema 1 [40, 41, 45e]



Schema 1

Datorită reactivității lor, bismaleinimidele (I) participă la reacții de copolimerizare prin procese polimer analoage, grefări, sau copoliadiții cu alți monomeri [49—68]. Aceste procese au loc fie la temperaturi ridicate, fie în prezența radiațiilor ionizante și au fost utilizate la fabricarea unor materiale caracterizate prin proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite. Printre partenerii de reacție studiați se numără: polietilene clorurate [49], polimeri acrilici [50, 51], vinilici [50], poliuretani [52], polistiren [53], rășini epoxidice [54—56], politereftalați alilici [57], policlorură de vinil [58], polipropilene [59, 60], poliamide [61], N-vinilpirolidona [62], gelatine [63], trigliceride [64], izocianați [65], clorură de cianuril [66], acid izocianuric [67] și alți compuși organici [68]. Aplicabilitatea produșilor finali rezultați îmbracă cele mai diverse domenii.

Prin simpla încălzire, puțin peste temperaturile lor de topire, bismaleinimidele (I) suferă reacții de homo-



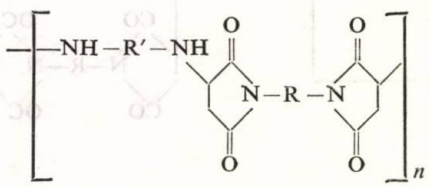
(XIII)

polimerizare conducînd la produși reticulați [3, 13,18, 69—71], care își găsesc numeroase aplicații la prepararea compozitelor poliimidice de mare performanță [3, 72], cum sînt: rășina H 353, M 33 etc. [1—5]. Studiile cinetice efectuate asupra acestor procese [73] relevă faptul că reacția este de ordinul întîi numai pînă la conversii de 20—30% și depinde de mobilitatea grupelor reactive din sistem. La conversii mai mari, deci în sisteme reticulate, procesele se complică.

Analiza termogravimetrică [74] și cercetările spectrelor de masă [75] ale polimerilor (XIII) scot în evidență dependența termostabilității produșilor de structura punții dintre ciclurile imidice și de stabilitatea nucleului succinimidic, aceștia aranjîndu-se în următoarea ordine: punți alifatice < nucleu succinimidic < punți aromatice.

2.3. Adiția aminelor

Reacțiile de adiție a diaminelor primare la imidele (I) în soluție sînt cunoscute încă din anul 1959 [40], însă polimerii finali se caracterizau prin masă moleculară mică. Rezultate similare s-au obținut și la condensarea termică în topitură [42]. Pentru sinteza unor produși cu masă moleculară înaltă, s-au efectuat studii cinetice asupra acestor procese de adiție Michael, pe diamine aromatice și alifatice [4, 76], reliefîndu-se o cinetică de ordinul 2, în cataliză bazică sau acidă.



(XIV)

Polimerii (XIV) se prezintă sub formă de filme flexibile sau pulberi din care s-au fabricat numeroși produși cu aplicații practice deosebite, ca: elastomeri [77], laminate [78—80], stratificate [81—83], fibre [81, 82], filme [81, 82, 84], impregnate [83, 85, 86], adezivi [79, 87], lacuri de emailare pentru izolații electrice [81, 82, 88], presate și piese utile în domenii ce necesită rezistență mecanică [81, 82, 89], plastifianți și rășini termorigide [78, 81—83, 90—92] etc. Rășinile au fost comercializate sub diverse denumiri: Kerimid, Kinel, Rhodephtal [1—5, 93 a]. Kandybko [94] a efectuat un studiu asupra proprietăților electrice ale cîtorva polimeri (XIV), calculînd tangenta pierderii în greutate, constanta dielectrică și influența temperaturii asupra acestor două mărimi.

Un proces interesant s-a găsit în cadrul cercetărilor efectuate asupra comportării bisimidei (VII) față de diamine [93 b]. În aceleași condiții de reacție, diaminele aromatice se adiționează la legăturile duble CH=CH fie printr-un mecanism ionic, fie radicalic, pe cînd diaminele alifatice scindează ciclurile maleinimidice formînd poliamide nesaturate.

Reacțiile de adiție a diaminelor secundare la compușii (I) conduc la polimeri termostabili asemănători produșilor (XIV), fiind utilizați în aceleași domenii industriale [95—99].

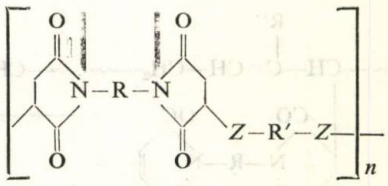
2.4. Adiții de derivați ai aminelor

Procesele de adiție a compușilor organici ce conțin grupe NH sau NH_2 libere la bismaleinimidele (I) furnizează noi polimeri termostabili cu numeroase utilizări practice. Printre reactanții nucleofili de acest gen studiați, se numără: dihidrazidele [98], ureea și tioureea [99], aminoacizii [100], hidantoinele [101], cianamida [102], iminoeterii [103], hidroxilamina [104] și aminofenolii [105].

2.5. Adiția alcoolilor și tiolilor

Polisuccinimidoeterii (XVa) s-au preparat prin reacția de adiție a bisfenolilor la bismaleinimidele (I), în cataliză bazică [4, 106]. Produșii finali prezintă caracteristici fizico-mecanice excelente.

Încă din 1956 [9], a fost semnalat procesul de reticulare a proteinelor cu grupe mercaptanice libere de



a) $Z = -O-$
b) $Z = -S-$ (XV)

către imidele (I). Studiile ulterioare au reliefat posibilitatea obținerii polisuccinimidotioeterilor (XVb) sub formă de filme sau fibre, utilizate pentru acoperiri electroforetice [4, 107, 108].

2.6. Adiția altor combinații chimice

Reacțiile de adiție a altor combinații organice bifuncționale [109—112] dau naștere unor clase noi de poliimide termorezistente. În acest sens, au fost efectuate studii asupra reacțiilor de poliadiție a bis(2,3-dimetil-6-chinoxalinei) [109], dialdoximelor [110], acizilor sulfinici [111 a], acizilor sulfonici [111 b] și izocianaților [112] la bisimidele (I). S-a constatat că, în

funcție de natura reactanților și de condițiile de reacție, se pot obține polimeri cu masă moleculară înaltă.

3. Reacții de cicloadiție

Extinderea reacțiilor de cicloadiție a maleinimidelor N-substituite [6] la compușii bifuncționali (I) a deschis noi posibilități în sinteza unor materiale termostabile, electroizolante sau fotorezistente. Din multimea datelor existente în literatura de specialitate, vor fi trecute în revistă principalele tipuri de reacții de acest gen.

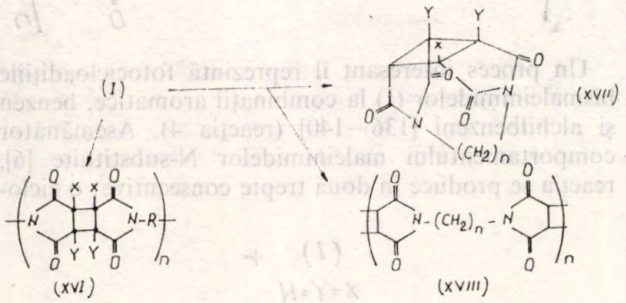
3.1. Cicloadiții 2+2

Reacțiile de cicloadiție 2+2 a bismaleinimidelor (I) se pot produce fie pe cale fotochimică [17, 29 b, 113—115], fie termic, în prezența peroxizilor [116].

Procesele de fotopolimerizare sînt definite ca procese de polimerizare în care fiecare treaptă ce propagă lanțul implică o reacție fotochimică. Dacă bisimidele (I) (R = grupă aromatică) conduc la poliimidele acidului ciclobutantetracarboxilic (XVI) [17, 115], în cazul N,N'-alchilenbismaleinimidelor (I) (R = lanț alifatic) se produc două tipuri de reacții, în funcție de lungimea lanțului alifatic [113, 114]. Pentru $n < 7$, se obțin, în principal, diazatetraciclotetraonele (XVII) printr-o reacție de fotociclomerizare (schema 2):

Sinteza poliimidelor termostabile (XVIII) cu mase moleculare ridicate s-a efectuat numai pentru $n \geq 7$.

Schema 2

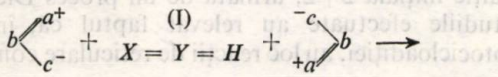


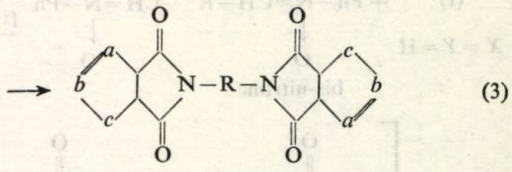
Studiile cinetice au evidențiat existența unui mecanism prin stări excitate triplet, sub acțiunea radiațiilor ionizante. S-a propus o schemă generală de fotopolimerizare [113, 114].

3.2. Cicloadiții 3+2

Asemănător cu maleinimidele N-substituite [6], imidele (I) reacționează cu bis-dipolii 1.3 printr-un mecanism de cicloadiție (3+2), cu formarea unor noi clase de polimeri ordonați, termorezistenți. Lanțul macromolecular este alcătuit din heterocicli pentaatomici condensați alternînd cu nuclee aromatice sau alifatice. Prin evaporarea solventului, soluțiile de polimeri dau filme sau fibre cu proprietăți deosebite.

Schema generală a acestor adiții implică formarea unor cicluri pentaatomice prin unirea dipolului 13 (*abc*) cu bis-dipolarofilul (I) (reacția 3) [117—120]:



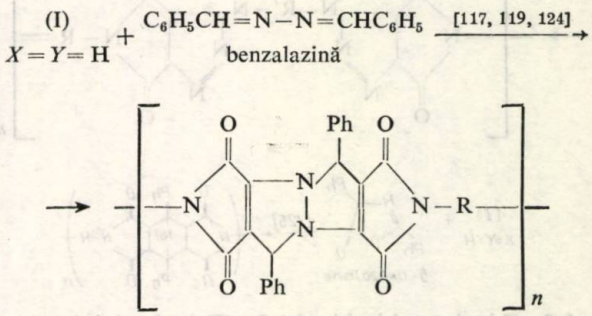


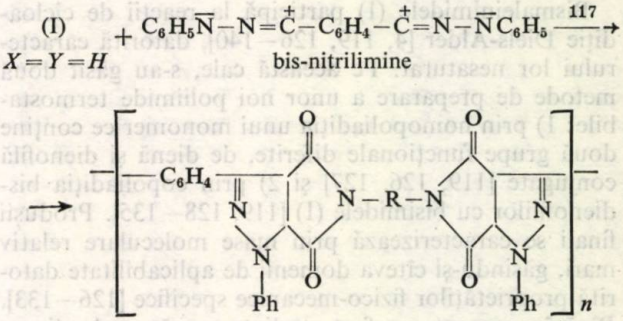
(3)

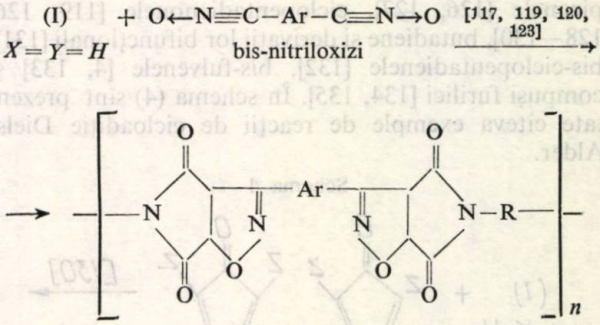
În general, se admite un mecanism sincron de adiție stereoselectivă, caracterizat prin valori negative ridicate ale entropiei de activare, influența polarității solventului fiind nulă [119].

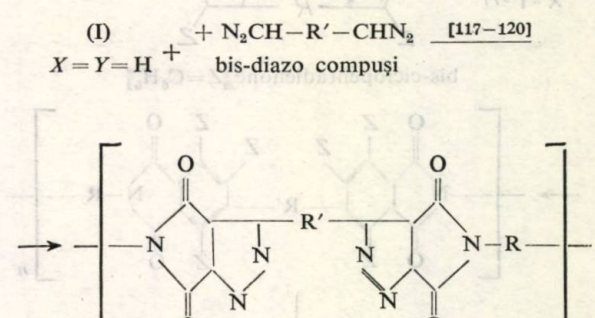
Schema (3) prezintă principalele tipuri de dipoli 1.3 studiați pînă în prezent, conform datelor din literatura corespunzătoare [117—125].

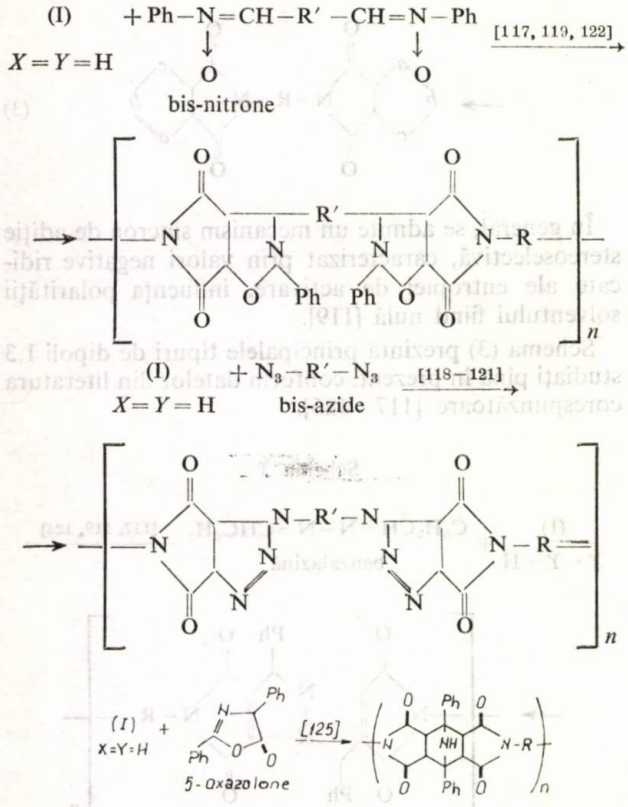
Schema 3







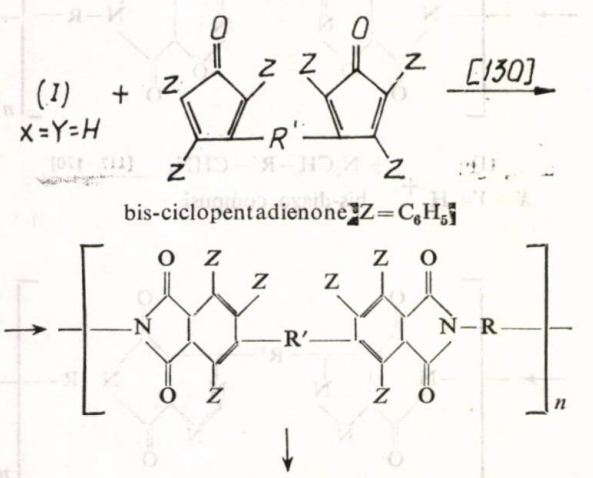


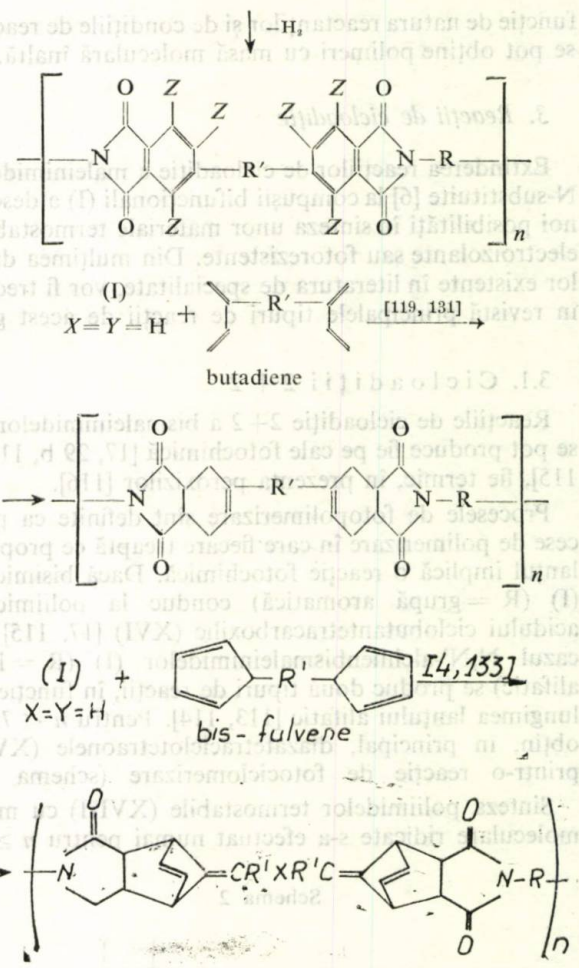


3.3. Cicloadiţii 4+2 (Diels-Alder)

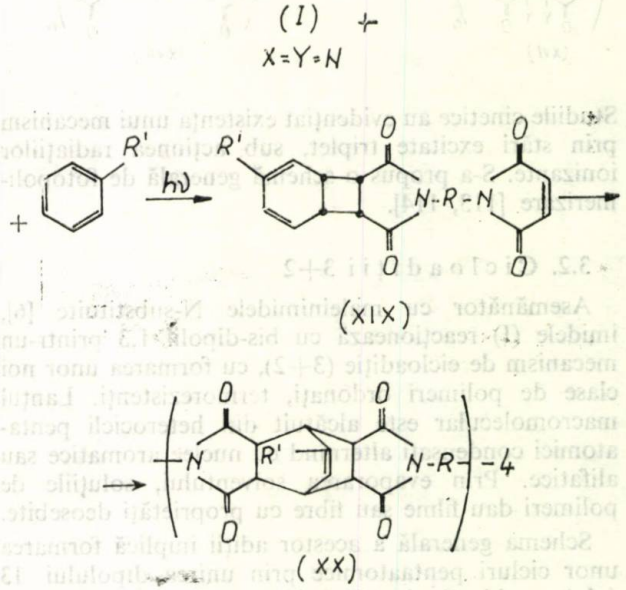
Bismaleinimidele (I) participă la reacţii de cicloadiţie Diels-Alder [4, 119, 126—140], datorită caracterului lor nesaturat. Pe această cale, s-au găsit două metode de preparare a unor noi poliimide termostabile: 1) prin homopoliadiţia unui monomer ce conţine două grupe funcţionale diferite, de dienă şi dienofilă conjugate [119, 126, 127] şi 2) prin copoliadiţia bisdienofililor cu bisimidele (I) [119, 128—135]. Produşii finali se caracterizează prin mase moleculare relativ mari, găsindu-şi cîteva domenii de aplicabilitate datorită proprietăţilor fizico-mecanice specifice [126—133]. Pînă în prezent, au fost studiate următoarele diene: pironele [126, 127], ciclopentadienonele [119, 126, 128—130], butadiene şi derivaţii lor bifuncţionali [131], bis-ciclopentadienele [132], bis-fulvenele [4, 133] şi compuşi furilici [134, 135]. În schema (4) sînt prezentate cîteva exemple de reacţii de cicloadiţie Diels-Alder.

Schema 4





Un proces interesant îl reprezintă fotocicloadiţiile bismaleinimidelor (I) la combinaţii aromatice, benzen şi alchilbenzeni [136—140] (reacţia 4). Asemănător comportamentului maleinimidelor N-substituite [6], reacţia se produce în două trepte consecutive: o ciclo-



adiţie iniţială 2+2, urmată de un proces Diels-Alder. Studiile efectuate au relevat faptul că, în timpul fotocicloadiţiei, au loc reacţii de reticulare competitive,

ca urmare a uşurinţei de polimerizare a compuşilor (I) [136, 137]. Aceste adiţii se produc în prezenţa unui fotosensibilizator, sub influenţa radiaţiilor ultraviolete, cu formarea unor intermediari (XIX) care suferă o cicloadiţie Diels-Alder, conducînd la polimeri (XX) (reacţia 4). Caracteristicile produşilor macromoleculari finali depind de natura substituentului R' şi de condiţiile de reacţie.

Concluzii

Fiind caracterizate prin bifuncţionalitate, bismaleinimidele N,N'-disubstituite participă la numeroase reacţii de adiţie, cicloadiţie şi substituţie, conducînd la noi clase de polimeri termostabili cu proprietăţi fizico-mecanice şi electrice excelente. Bismaleinimidele reprezintă una dintre clasele de compuşi organici cu cele mai diverse aplicaţii în industria aeronautică şi aerospaţială, în industria electronică şi electrotehnică, automobilistică etc. Răşinile bismaleinimidice sînt comercializate sub diferite denumiri şi forme, astfel ca: M 33, Kerimid, Rhodephtal, H 353, Tissu 181 E. Finish A. 1100 etc.

Bibliografie

1. RUSSO, M., Mater. Plast. ed Elast., **36**,1970, p. 1144.
2. RANNEY, M. W., "Epoxy Resins and Products. Recent Advances", Chemical Technoloy Review No. 97, Noyes Data Corp. Park Ridge S.U.A., 1977, p. 247, 279, 330.
3. STENZENBERGER, H. D., Appl. Polymer Symposia, **31**, 1977, p. 91
4. ARHIPOVA, N. A., JYBANOV, B.A . şi RAFIKOV, S. R., Usp., Himii, **47**, 1978, p. 705
5. POUZOLS, G., Rev. Gen. Caout. et Plast., **591**, 1979, p. 53
6. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chim. Bucureşti, 35, nr, 4, 1984, p. 298.
7. GHERASIM, M. G., STOLERU, A. şi SAVA, M., Rev. Chim, (sub tipar).
8. SEARLE, N. E., Brevete S.U.A. nr. 2444536, 1981 şi 246835, 1979
9. MOORE, J. E. şi WARD, W. H., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2414
10. FASOLD, H., STEWART, U· G. şi TURBA, F., Biochem. Z., 335, 1963, p. 425
11. LADD, E. C., Brevet Franţa nr. 1346637, 1963; C. A., **60**, 1964, p. 10594
12. HALBERT, N. C. şi WILHELM, F. G., Brevet S.U.A. nr. 3127414, 1964
13. STENZENBERGER, H. D., Brevete R.F.G. nr. 2131049, 1972 şi 2127024, 1973
14. KWIATKOWSKI, G. T., ROBESON, L. M. şi BRODE, G. L., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **13**, 1975, p. 961
15. MUELLER, A., Brevet R.F.G. nr. 2541218, 1976; C. A., **85**, 1976, p. 47295
16. KVITA, V., DARME, R., GREBER, G. şi ROTH, M., Brevet Elveţia nr. 598253, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 111366
17. SMETS, J. G. şi DE SCHRYVER, F. C., Brevet R.F.G. 1963731, 1970
18. STENZENBERGER, H. D., Brevet R.F.G. nr. 2127026, 1972
19. BARGAIN, M., Brevet R.F.G. nr. 2040094, 1971; BALME, M., Brevet R.F.G. nr. 2349256, 1974; BASHMAKOVA, I.G. şi SIMONOVA, G.I., Ref Zh. Khim. **1978**, Abstr. No. 22Zh223
20. SHIMOKAWA, T. şi KAWACHI, M., Brevet Japonia nr. 23396, 1978; C.A., **89**, p. 44408
21. BALASFALVY, S., Brevet R.F.G. nr. 2454856, 1975
22. FURUYA, Y. şi MORIMOTO, T., Brevet Japonia nr. 95960, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 23020
23. BAUDIOUN, M. şi ABBLARD, J., Brevet R.F.G. nr. 2834919, 1979; C.A., **90**, 1979, p. 203860
24. WATANABE, S. şi ICHIMURA, K., Brevet Japonia nr. 129736, 1974; C.A., **83**, 1975, p. 44206
25. HOLUB, F. F. şi EVANS, M. L., Brevet R.F.G. nr. 2020843, 1970
26. CONSTANTINESCU, M. şi CONSTANTINESCU, C., Brevet R.S.R. nr. 59672, 1976
27. RENNER, A. şi HAUG, T., Brevet S.U.A. nr. 3849374, 1974
28. GHERASIM, M. G., şi ZUGRĂVESCU, I. Rev. Chim. 32, nr. 11, 1981, p. 1047.
29. a) HEDAYA, E., HINMAN, R. L. şi THEODOROPULOS, S., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 1311 şi 1317; b) GHERASIM, M. G. şi STOICESCU CRIVETZ, L., Rev. Roumaine Chim. **23**, 1978, p.111
30. * * * Brevet R.F.G. nr. 1140192, 1962; C.A., **58**, 1963, p. 10090
31. KLEBE, J. F., Brevet R.F.G. nr. 2165259, 1972; C.A., **77**, 1972, p. 115050
32. HOLUB, F.F. şi EMERICK, C., Brevet R.F.G. nr. 2019396, 1970
33. BARTNIK, T., Brevet Polonia nr. 94106, 1977; C.A., **90**, 1979, p. 168373
34. SCHWARTZ, A. L. şi LERNER, L. M., J. Org. Chem., 39, 1974, p. 21
35. ZYKOVA, I., NAUMOVA, I. şi IVANOV, S., Ref. Zh. Khim. **1971**, Abstr. No. 11Zh454
36. DARMS, R., KVITA, V. şi GREBER, G., Brevet R.F.G. nr. 2657033, 1977; C.A., **87**, 1977, p. 103000 şi Brevet R.F.G. nr. 2657128, 1977; C.A., **87**, p. 103001
37. SHAPIRO, S. şi FREEDMAN, L., Brevet S.U.A. nr. 3129225, 1964
38. RELLES, H. M., J. Org. Chem., **37**, 1972, p. 3630 şi Brevet R.F.G. nr. 2306106, 1973; C.A., **79**, 1973, p. 126100
39. RELLES, H. M. şi SCHLUENZ, R. W., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 1973, p. 561 şi Brevet R.F.G. nr. 2306105, 1973; C.A., **80**, 1974, p. 15439
40. KOVACIK, P. şi HEN, R. W., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 1190 şi p. 1187
41. MILLER, S. M., SPINDLER, M. W. şi VALE, R. V., J. Polymer Sci; A-1, 1963, p. 2537
42. a) * * * Brevet Anglia nr. 885763, 1961; b) LITTLE, J. R., Brevet S.U.A. nr. 2989504, 1961; c) IKNAYAM, A. W. şi TAVENER, A. S., Brevet S.U.A. nr. 3219091, 1965; C.A., **64**, 1966, p. 8464
43. BEHRENS, A. R., Brevet R.F.G. nr. 1935982, 1971; C.A., **74**, 1971, p. 143118
44. BALDWIN, F. şi MALATESTA, A., Brevet S.U.A. nr. 3965213, 1971,
45. KRASHENINIKOV, N.A., PRASHKICHINA, A. S., FELDSHTEIN, M. S. şi EVSTRATOV, V. F., Kauciuk. Rezina, 3, 1975, p. 16 şi Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. **228**, 1976, p. 907
46. FELDSHTEIN, M. S. şi PETROVA, S., Ref. Zh. Khim. **1976**, Abstr. No. 17T606
47. CHOW, Y. şi KNIGHT, G., Gummi, Asbest Kunstst., **31**, 1978, p. 716 şi 718
48. MATHEWS, N. şi NUDENBERG, W., Brevet R.F.G. nr. 2820846, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 73128
49. MATOBA, Y. şi YOKOYAMA, K., Brevet Japonia nr. 96049, 1978; C.A. **90**, 1979, p 24559
50. BACCEI, L. şi MALOFSKI, B., Brevet R.F.G. nr. 2610563, 1976
51. CHAMPENOIS, M. şi MARECHAL, E., Bull. Soc. Chim. France, 9—10 nr. 2, 1975, p. 2220
52. MIKOGAMI, Y. şi WADA, N., Brevet Japonia nr. 109059, 1976; C.A., **86**, 1977, p. 44352
53. SEVENS, M. P., C.A., **86**, 1977, p. 56111
54. AKIYAMA, M. şi MAKINO, K., Brevet Japonia nr. 45891, 1975; C.A., **83**, 1975, p. 98563
55. * * * Brevet Franţa nr. 2279793, 1976; C.A., **85**, 1976, p. 109179; AKIRA, F. şi NAKAJIMA, H., Brevet Japonia nr. 16099, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 44642
56. SUZUKI, S. şi TAKO, T., Brevet Japonia nr. 38592, 1977; C.A., **87**, 1977, p. 24171
57. NISHIZAKI, S., EO S. şi FUKA, M., Brevet Japonia nr. 00436, 1978; C.A., **89**, p. 111146
58. * * * Brevet Franţa nr. 2026240, 1970; C.A., **74**, 1971, p. 126735
59. OKAZAKI, M. şi KOKI, H., Brevet Japonia nr. 10527, 1972; C.A. 77, 1972, p. 153201
60. KISHIKAWA, H. şi KATSUKI, H., Brevet R.F.G. nr. 2219361, 1972; C.A., **78**, 1973, p. 44681; FUZITA, T., Brevet R.F.G. nr. 2140514, 1972
61. BABA, Y. şi KODAMA, H., Brevet Japonia nr. 16061, 1972; **77**, 1972, p. 165566
62. GRUFFAX, M., Brevet R.F.G. nr. 2641955, 1977; C.A., **87**, 1977, p. 24 196
63. RYAN, W. H., Brevet S.U.A. nr. 3313625, 1967
64. BALME, M. şi GRUFFAX, M., Brevet Franţa nr. 2279780, 1976
65. BECKER, R. şi PRIEBE, H., Brevet R.D.G. nr. 57961, 1967
66. SAIDA, K. şi SAKAI, M., Brevet Japonia nr. 136189, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 106174
67. AKIYAMA, K. şi MAKINO, K., Brevet Japonia nr. 63900, 1976; C.A., **85**, 1976, p. 95448
68. RENNER, A., Brevet R.F.G. nr. 2715217, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 7902
69. FUJITA, S. şi TANAKA, C., Brevet Japonia nr. 15451, 1972; C.A., **78**, 1973, p. 98534
70. STENZENBERGER, H. D., Brevet R.F.G. nr. 2165974, şi 2165979, 1972
71. KWIATKOVSKI, G. şi ROBESON, L., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **13**, 1975, p. 961
72. STENZENBERGER, H. D., Appl. Polymer Schi., **10**, 22, 1973, p. 77
73. HUMMEL, D. O., HEINEN, K. şi SIESLER, H., J. Appl. Polymer Sci., **18**, 1974, p. 2015
74. STENZENBERGER, H. D. şi HEINEN, K., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **14**, 1976, p. 2911
75. HUMMEL, D. O., DÜSSEL, H. J. şi ROSEN, H., Advance Chem. Therm. Polymer, 1977, p. 99
76. CRIVELLO, J. V., J. Polymer Sci, Polymer Chem. Ed., **11**, 1973, p. 1185; VYGOTSKI, Ya. S., Vysokomol. Soedin., A, **21**, 1979, p. 2672
77. KOVACIC, P., Brevet S.U.A. nr. 2818405, 1957; C.A., **52**, 1958, p. 02649
78. BARGAIN, M. şi COMBET, A., Brevet R.F.G. nr. 1963823, 1970
79. AKIYAMA, K. şi MAKINO, K., Brevet Franţa nr. 2092181, 1972
80. CASSAT, R., Brevet R.F.G. nr. 2522312, 1975; C.A., **84**, 1976, p. 91077
81. HAND, J. D. şi WHITEHOUSE, W., Brevet R.F.G. nr. 2159326, 1972
82. HAND, J. D. şi WHITEHOUSE, W., Brevet R.F.G. nr. 2159311, 19
83. ASAHARA, T. şi MINAMI, M., Brevet Japonia nr. 37735, 1971; C.A., **76**, 1972, p. 100358
84. SUZUKI, H. şi FURUKAWA, T., Brevet Japonia nr. 109223, 1975; C.A., **84**, 1976, p. 32682
85. SUZUKI, H. şi KAWASAKI, H., Brevet Japonia nr. 73997, 1975; C.A., **83**, 1975, p. 180356
86. TROSTYANSKAYA, E., MIHAILIN, Yu. şi MUSTAFAEV, A. Plast. Massy, **7**, 1976, p. 52
87. BARGAIN, M., Brevet R.F.G. nr. 2504791, 1975
88. FUKAMI, A. şi KUBOTA, S., Brevet Japonia nr. 88900, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 199240.
89. ASO, T. şi OSUGA, N., Brevet Japonia nr. 134694, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 62970
90. AKYAMA, K. şi SUZUKI, S., Brevet Japonia nr. 18797, 1974; C.A., **82**, 1975, p. 87065
91. SUZUKI, S., Brevet Japonia nr. 45096, 1975; C.A., **83**, 1975, p. 98410
92. WATANABE, T. şi SAITO, T., Brevet Japonia nr. 72060, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 147654
93. a) JAMIESON, D. R., C.A., **88**, 1978, p. 106053; b) GHERASIM, M.G. şi ZUGRĂVESCU, I., European Polymer J., **14**, 1978, p. 985
94. KANDYBKO, A. M., KOTUKOVA, A. M. şi SUSLOV, A. P., Plast Massy, **10**, 1978, p. 43
95. ASAHARA, T. şi YODA, N., Brevet Japonia nr. 37734, 1971; C,A., **76**, 1972, p. 86414
96 MATSUDA, T. şi FUJII, T., Kobunhi Ronbunshu, **32**, 1975, p. 569
97. SUZUKI, S. şi WADA, M., Brevet Japonia nr. 61677, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 130383
98. ASAHARA, T., Brevet Japonia nr. 14745, 1972; C.A., 77, 1972, p. 152864
99. ASAHARA, T. şi TANAKA, C., Brevet Japonia nr. 14140, 1972; C.A., 77, 1972, p. 152876
100. HAUG, T. şi KIEFER, J., Brevet R.F.G. nr. 2529092, 1976

101. FUKAMI, T. şi YAMAMOTO, Y., Brevet Japonia nr. 141900, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 12280
102. GRUFFAX, M. şi LEFEBR, G., Brevet R.F.G. nr. 2517303, 1975
103. ASAHARA, T., Brevet Japonia nr. 14469, 1972; C.A., **77**, 1972, p. 154030
104. BALME, M. şi GRUFFAX, M., Brevet Franţa 2318886, 1977
105. MAKINO, K. şi TOMOGA, K., Brevet Japonia nr. 01297, 1978; C.A., **88**, 1978, p. 192139
106. ITO, T. şi WADA, M., Brevet Japonia nr. 40099, 1978; C.A., 89, 1978, p. 111421
107. CRIVELLO, J. V., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **14**, 1976, p. 159
108. McGINNIS, V. D., Brevet S.U.A. nr. 4094843, 1978; C.A., **89**, 1978, p. 131242; SERGEEV, V. A., NEDELKIN, V. şi ARUSTAMIAN, S., Vysokomol. Soedin., B, **21**, 1979, p. 391
109. DELMAN, A. D., J. Macromol, Sci., C-2, 1968, p. 165
110. MATSUDA, I. şi AKIYAMA, K., Kobunshi Ronbunshu, **31**, 1974, p. 47
111. a) MATSUDA, I., AKIYAMA, K. şi MIZUTA, M., ibid., **33**, 1976, p. 47; b) AKIYAMA, K., Brevet Japonia nr. 17437, 1974; C.A., **82**, 1975, p. 157928
112. ROTMAIER, L. şi MERTEN, R., Brevet R.F.G. nr. 2718102, C.A. **90**, 1979, p. 88903
113. De SCHRYVER, F. C., FEAST, W. şi SMETS, G., J. Polymer Sci. A-1, **8**, 1970, p. 1939
114. PUT, J. şi De SCHRYVER, F. C., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 137
115. IVANOV, V. S. şi KOPTEVA, I., Brevet U.R.S.S. nr. 164678, 1964
116. IWATA, K. şi STILLE, J. K., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **14**, 1976, p. 2841
117. ZUGRĂVESCU, I, şi STOICESCU-CRIVETZ, L., „Polimeri Heterociclici", Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1971, p. 155
118. GUILLIAMS, Y. şi SMETS, G., Makromol. Chem., **117**, 1968, p. 1
119. SMETS, G., Rev. Plast. Mod., **140**, 1968, p. 79
120. MARQUEZ, C., ibid., **179**, 1971, p. 706
121. GUILLIAMS, Y. şi SMETS, G., Makromol. Chem., **128**, 1969, p. 263
122. MANECKE, G. şi KLAVITTER, J., ibid., **108**, 1967, p. 292
123. IWAKURA, Y., AKIYAMA, M. şi SHIRAISHI, S., Bull. Chem. Soc. Jap., **41**, 1968, p. 1648
124. BARGAIN, M., Brevet S.U.A. nr. 3910859, 1975; C.A., **84**, 1976, p. 45200
125. RIGBY, W. şi STARK, B., Brevet R.F.G. nr. 2036405, 1971
126. KRAIMAN, E. A., Brevet S.U.A. nr. 2890206, 1959
127. CHOW, S. W., Brevet S.U.A. nr. 3074915, 1963
128. HARRIS, F. W. şi SILLE, J. K., Macromolecules, **1**, 1968, p. 463
129. STILLE, J. K., Makromol. Chem., **154**, 1972, p. 49
130. HARRIS, F. W. şi NORRIS, S. O., J. Heterocycl. Chem., 9, 1972, p. 1251 şi J. Polymer Sci,. Polymer Chem. Ed., **11**, 1973, p. 2143
131. BAILEY, W. J., ECONOMY, J. şi HERMES, M. E., J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 3295
132. STILLE, J. K. şi PLUMMER, L., ibid., **26**, 1961, p. 4026
133. REEDER, J. A., Brevet S.U.A. nr. 3344071, 1967
134. BARKOVA, M. V. şi LEBEDEVA, V., Brevet U.R.S.S. nr. 345156, 1972; JONES, R., Brevet S.U.A. nr. 3905941, 1975
135. D'ALELIO, F. G., Brevet S.U.A. nr. 497490, 1976; C.A., **85**, 1976, p. 22268; JONES, R. şi CASSEY, H., Brevet S.U.A. nr. 3951902, 1976
136. STEVENS, M. P. şi MUSA, Y., J. Polymer Sci., A-1, **11**, 1973. p. 319
137. KARDUSH, N. şi STEVENS, M. P., ibid., A-1, **10**, 1972, p. 1093
138. ZHUBANOV, B. A. şi AKKULOVA, Z. G., Vysokomol. Soedin., B, **15**, 1973, p. 473
139. ZHUBANOV, B. A. şi AKKULOVA, Z. G., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R, Khim, **24**, 1974, p. 46
140. STEVENS, M. P., C.A., **86**, 1977, p. 155992; EMMERLING, W. şi HALLENSLEBEN, M., European Polymer J., **13**, 1977, p. 179.

Intrat în redacţie: 1. X. 1980

recenzii

L. MÁZOR: Methods of Organic Analysis. **Metode ale analizei organice.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1983, 529 pag.

Lucrarea a fost publicată anterior de către Elsevier Scientific Publishing Company, ca cel de-al XV-lea volum în seria Comprehesive Analytical Chemistry şi reprezintă ediţia revizuită a volumului publicat în limba maghiară „Szerves kémiai analizis".

Autorul a avut în vedere conţinutul capitolelor din volumele lucrării amintite, astfel că a evitat repetarea anumitor subiecte. De exemplu, volumul II B al lucrării Comprehesive Analytical Chemistry conţine analiza elementară şi a grupelor funcţionale, astfel încît în cartea de faţă capitolul referitor la acest subiect este restrîns numai la ultimele noutăţi. De asemenea, s-a evitat repetarea aspectelor teoretice şi practice ale tehnicilor instrumentale, accentuînd numai acele detalii care sînt relevante pentru cazurile particulare în discuţie. În ultimii 15 ani, se constată în domeniul analizei chimice organice noi dezvoltări şi transformări, semnificative.

Iniţial, această ramură a ştiinţei aparţinea chimiştilor organicieni calificaţi, ale căror lucrări perseverente au condus la elaborarea de noi reacţii micro sensibile şi selective în analiza calitativă, precum şi a unor micro metode cantitative, rapide şi precise.

Cartea pe care o prezentăm este organizată în două părţi.

Partea I cuprinde 7 capitole, în care se tratează probleme de analiză calitativă. Primele două capitole conţin informaţii introductive, metode de recunoaştere a compuşilor organici prin teste sensoriale, metode fizice şi chimice simple şi pe bază de produse de descompunere termică. Capitolul al 3-lea se ocupă de analiza elementară calitativă şi cuprinde; detecţia carbonului, hidrogenului, oxigenului, azotului, sulfului, halogenilor, fosforului, arsenului, stibiului, siliciului, borului şi metalelor din compuşi organici. Capitolul al 4-lea este consacrat determinării constantelor fizice; punctul de topire, punctul de îngheţare, punctul de fierbere, densitatea, solubilitatea, refractivitatea, rotaţia optică, masa moleculară viscozitatea, tensiunea superficială, proprietăţile termice, conductibilitatea relativă. Capitolul al 5-lea cuprinde analiza calitativă a grupelor funcţionale şi este împărţit în 11 subcapitole, care tratează metode şi aparatură, în general, metode de analiză pentru hidrocarburi alifatice şi derivaţi, hidrocarburi aromatice, metode de distingere a caracterului aromatic de cel alifatic, compuşi nesaturaţi, reacţii caracteristice pentru compuşi conţinînd grupe hidroxil, oxo, azot, sulf, compuşi organo-halogenaţi, organo-peroxidici şi detecţia chinonelor. Capitolul al 6-lea descrie micro reacţii pentru detectarea unor compuşi organici importanţi, dintre care amintim; acetone, acetaldehide, antracen, fenantren, acid ascorbic, tartric, citric, acetic, oxalic, picric, salicilic, lactic, enzime, proteine, steroizi, formadehide, uree, fenol, cloroform, metanol etc. Ultimul capitol al primei părţi prezintă metodele instrumentale în analiza chimică organică, tratînd, pe scurt, tehnicile spectroscopice (UV, vizibil, IR, Raman, RMN, RES, de masă) şi cromatografice.

Partea a II-a a cărţii cuprinde 3 capitole mari, în care se discută analiza cantitativă.

În ultimii 10 ani, analiza instrumentală şi în special spectrofotometria a redus mult importanţa metodelor analitice chimice. Cu toate acestea, metodele microanalitice de analiză elementară cantitativă se aplică în multe laboratoare şi se justifică, astfel, tratarea lor într-un capitol aparte.

Capitolul al 8-lea se referă la analiza elementară cantitativă, cuprinzînd determinarea carbonului, hidrogenului, separat sau simultan, oxigenului, azotului, halogenilor, prin diferite variante, a sulfului, fosforului, arsenului, stibiului, siliciului, borului, seleniului, telurului şi a metalelor în compuşi organici. Capitolul al 9-lea se ocupă de analiza cantitativă a grupelor funcţionale şi este împărţit în 12 subcapitole, referitoare la determinarea hidrocarburilor alifatice saturate, a hidrocarburilor aromatice, a gradului de nesaturare, a hidrogenului activ, a grupelor hidroxil (alcooli, glicoli, glucoze), a grupelor hidroxil fenolice, carboxil, compuşilor cu azot, a compuşilor cu sulf, cu halogen, cu oxigen activ şi determinarea apei în compuşi organici. Capitolul al 10-lea este rezervat analizei automate, aparatelor şi instrumentelor pentru analiza automată.

EUGENIA BARBACARU

ION SEBE
ANCA BARTOS

Pigmenți organici derivați de azonaftoli

C.Z.: 547.654.3 :.667.622.1

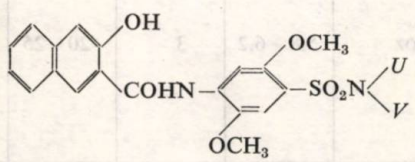
În lucrare se prezintă sinteza unor noi pigmenți azoici obținuți prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale diverselor amine aromatice cu azonaftoli ce conțin în moleculă grupe sulfonamidice. Prezența grupelor sulfonamidice în molecula pigmenților conferă acestora stabilitate la migrare și temperatură, cînd sînt aplicate pe PVC.

The paper presents the synthesis of some new azoic pigments obtained by coupling the diazonium salts of different aromatic amines with azonaphtols containing sulphonamidic groups in molecule. The presence of sulphonamidic groups in the pigments molecules confers them stability at migration and temperature when applied on PVC.

В работе описывается синтез некоторых азопигментов, полученных присоединением солей диазония различных ароматических аминов к азонафтолам, содержащим сульфонамидные группы в молекуле. Присутствие сульфонамидных групп в молекуле пигментов придает им стабильность к миграции и температуре когда их используют для ПВХ.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris sinteza a noi azonaftoli ce conțin grupe sulfonamidice în moleculă, grupe care conferă pigmenților organici sintetizați cu aceștia, drept componentă de cuplare, rezistența bună la solvenți și la migrare, lucru confirmat și de pigmenții sintetizați de autori. Este știut că pentru modificarea nuanței și a rezistenței tinctoriale, în structura pigmenților se introduc diverși substituenți, cum ar fi: clorul, grupele nitro, alcoxi sau metilice [2]. Prezența clorului duce, de obicei, la o creștere a rezistenței la lumină și la acțiunea solvenților. Un efect batocrom și de creștere a intensității pigmenților îl are prezența grupelor nitro, în special în pozițiile orto sau para, față de grupa amino a diazocomponentei. Existența acestei grupe mărește, totodată, stabilitatea la migrare și față de solvenți.

Prezența grupelor alcoxi în structura pigmentului are un efect batocrom și duce la o creștere a stabilității la lumină. Pe baza acestor considerente, se propune sinteza a noi pigmenți organici, utilizînd drept componentă de cuplare azonaftolii I_{1-3}, iar ca diazocomponente 4-clor-2-toluidina, 2-nitro-4-clor-anilina, 2-nitro-*p*-toluidina și 5-nitro-*o*-anisidina:



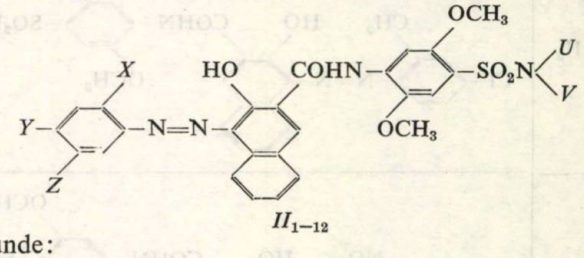
I_1: $U = CH_3$, $V = CH_3$

I_2: $U = C_2H_5$, $V = C_2H_5$

I_3: $U = CH(CH_3)_2$, $V = H$.

Dr. chim. ION SEBE și ing. chim. ANCA BARTOS, Institutul Politehnic—București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pigmenții sintetizați prezintă formula generală II_{1-12}.



II_{1-12}

unde:

II_1; $X=CH_3$, $Y=Cl$, $Z=H$, $U=CH_3$, $V=CH_3$
II_2; $X=CH_3$, $Y=Cl$, $Z=H$, $U=C_2H_5$, $V=C_2H_5$
II_3; $X=CH_3$, $Y=Cl$, $Z=H$, $U=CH(CH_3)_2$, $V=H$
II_4; $X=NO_2$, $Y=Cl$, $Z=H$, $U=CH_3$, $V=CH_3$
II_5; $X=NO_2$, $Y=Cl$, $Z=H$, $U=C_2H_5$, $V=C_2H_5$
II_6; $X=NO_2$, $Y=Cl$, $Z=H$, $U=CH(CH_3)_2$, $V=H$
II_7; $X=NO_2$, $Y=CH_3$, $Z=H$, $U=CH_3$, $V=CH_3$
II_8; $X=NO_2$, $Y=CH_3$, $Z=H$, $U=C_2H_5$, $V=C_2H_5$
II_9; $X=NO_2$, $Y=CH_3$, $Z=H$, $U=CH(CH_3)_2$, $V=H$
II_{10}; $X=OCH_3$, $Y=H$, $Z=NO_2$, $U=CH_3$, $V=CH_3$
II_{11}; $X=OCH_3$, $Y=H$, $Z=NO_2$, $U=C_2H_5$, $V=C_2H_5$
II_{12}; $X=OCH_3$, $Y=H$, $Z=NO_2$, $U=CH(CH_3)_2$, $V=H$

Partea experimentală

1. Diazotarea 4-clor-2-toluidinei, 2-nitro-4-clor-anilinei, 2-nitro-*p*-toluidinei și 5-nitro-*o*-anisidinei se face conform metodelor descrise în literatură [3].

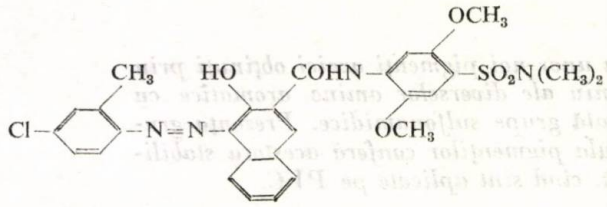
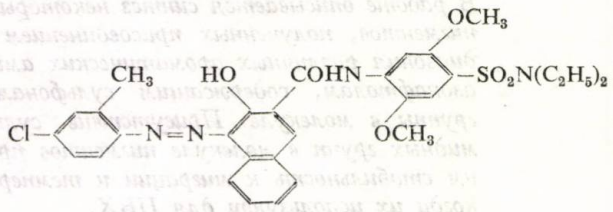
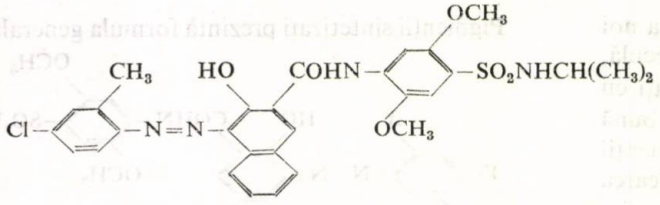
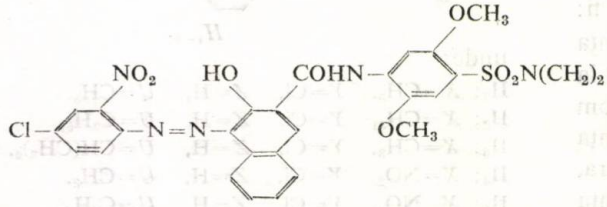
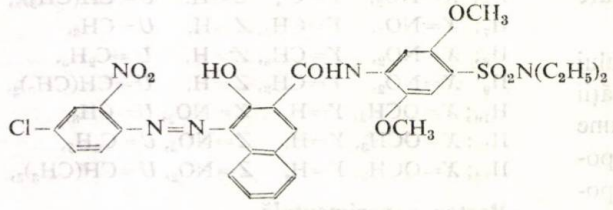
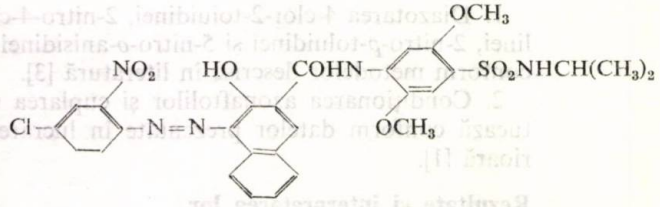
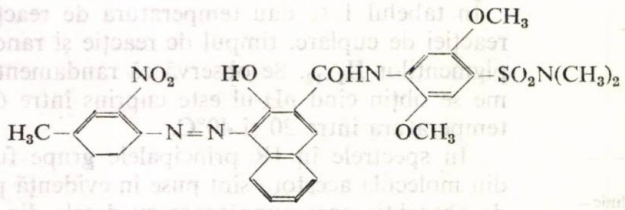
2. Condiționarea azonaftolilor și cuplarea se efectuează conform datelor prezentate în lucrarea anterioară [1].

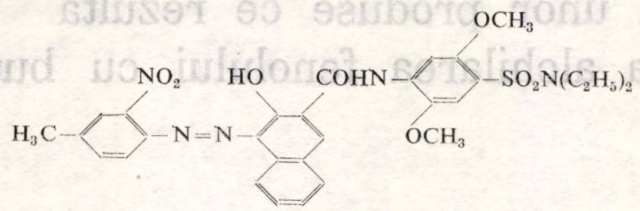
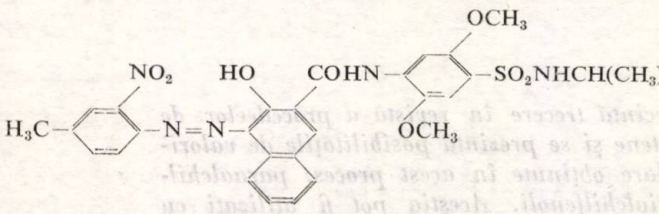
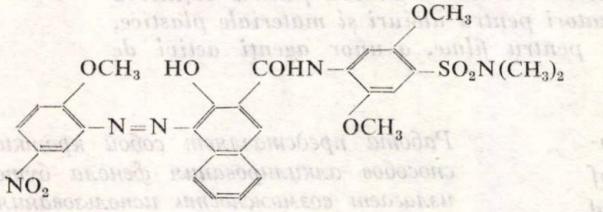
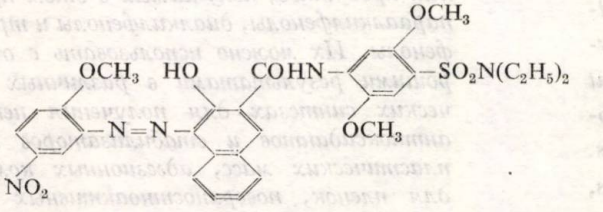
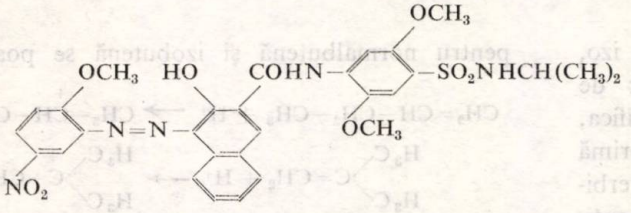
Rezultate și interpretarea lor

În tabelul 1 se dau temperatura de reacție, *p*H-ul reacției de cuplare, timpul de reacție și randamentele pigmenților II_{1-12}. Se observă că randamentele maxime se obțin cînd *p*H-ul este cuprins între 6 și 7, iar temperatura între 20 și 40°C.

În spectrele în IR principalele grupe funcționale din molecula acestora sînt puse în evidență prin benzi de absorbție corespunzătoare cu datele din literatură

Tabelul 1

Formula	Formula structurală	Culoare	*p*H	Timp de cuplare, h	Temperatura de reacție, °C	Randament %
1	2	3	4	5	6	7
II_1		roșu visiniu	5,8 6,2	2,5	25	76
II_2		oranj	8,5	2	40	97
II_3		roz-pal	8,5	2,5	25	97
II_4		roșu cărămiziu	6–6,2	2	35	86
II_5		ocru	5,8–6,2	2,5	40–45	91
II_6		roz	5,8–6,2	3	20–25	87
II_7		roșu cărămiziu	5,5–6	1,5	70	84

1	2	3	4	5	6	7
II_8		roz-pal	5,5—6	2	60	91
II_9		maro închis	5—5,5	3,5	45	97
II_{10}		maro închis	5,4—5,8	3,5	20—25	73
II_{11}		roşu cărămiziu	6,5	4	45	78
II_{12}		roşu	6,5	2,5	25	80

[4]. Astfel, vibraţiilor de întindere ale grupei S=O din sulfonamidă le corespund în spectru benzi intense în regiunea 1140—1180 şi 1300—1350 cm^{-1}. Grupa amidică a fost identificată prin absorbţia intensă de la 1630—1700 cm^{-1} (vibraţia C=O întindere) şi prin cele două benzi de intensitate medie de la 3400 şi 3500 cm^{-1} (vibraţii N—H întindere). Grupele metoxi au fost puse în evidenţă prin maximul de absorbţie de la 1170 cm^{-1} (vibraţia C—O întindere). Maximile de la 1300 şi 1500—1520 cm^{-1} corespund vibraţiei simetrice ν_{NO_2}, respectiv antisimetrice. Vibraţiile legăturii C—Cl corespund maximelor de la 700—750 cm^{-1}. Calităţile tinctoriale ale pigmenţilor II_{1-12} au fost verificate prin vopsirea în masă a PVC, introducîndu-i în receptura de fabricare a foliilor plastifiate din PVC. Prin vălţuirea la 3, 6, 9, 20 min şi temperaturi de 160—170°C, s-a observat o bună stabilitate la migrare în timp, la temperaturi de 160—170°C.

Concluzii

Au fost sintetizaţi 12 noi pigmenţi azoici, utilizînd drept componente de cuplare azonaftoli, în constituţia cărora se află grupe sulfonamidice, care conferă pigmenţilor stabilitate la migrare şi temperatură, atunci cînd sînt aplicaţi pe PVC. Structura pigmenţilor a fost confirmată prin spectroscopie în IR. Mostrele obţinute prin înglobarea pigmenţilor în receptura de fabricare a foliilor plastifiate din PVC arată posibilitatea aplicării noilor pigmenţi în practică.

Bibliografie

1. SEBE, I., IONESCU, D. Rev. Chim. 35 nr. 5, 1984. p. 395.
2. VENKATARAMANN, K. The Chemistry of Synthetic Dyes, New York and London Academic Press, 1971, p. 366.
3. SANIELEVICI, H., FLORU, L. Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 223.
4. AVRAM, M. şi MATEESCU, G. Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 14.VI.1983

ILEANA PONORAN
GHEORGHE IONIȚĂ

Direcții de valorificare a unor produse ce rezultă la alchilarea fenolului cu butene

C.Z.: 66.095.253.004.8:547.562.1

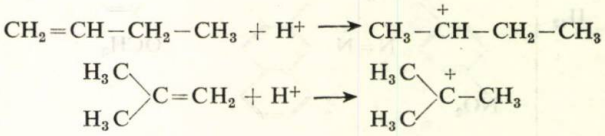
În lucrare se face o succintă trecere în revistă a procedeelor de alchilare a fenolului cu butene și se prezintă posibilitățile de valorificare a produselor secundare obținute în acest proces: paraalchilfenoli, dialchilfenoli și trialchilfenoli. Aceștia pot fi utilizați cu rezultate foarte bune în diverse sinteze organice, pentru obținerea unor antioxidanți și stabilizatori pentru uleiuri și materiale plastice, a unor compoziții adezive pentru filme, a unor agenți activi de suprafață etc.

The paper briefly reviews the alkylation process of phenol with butene and the means of turning to account of the by-products obtained by this proces: para-alkylphenols, dialkylphenols and trialkylphenols. All these by-products can be efficiently used in different organic syntheses in order to obtain antioxidants and stabilizers for oils and plastics, adhesive mixtures for films, surfactants, etc.

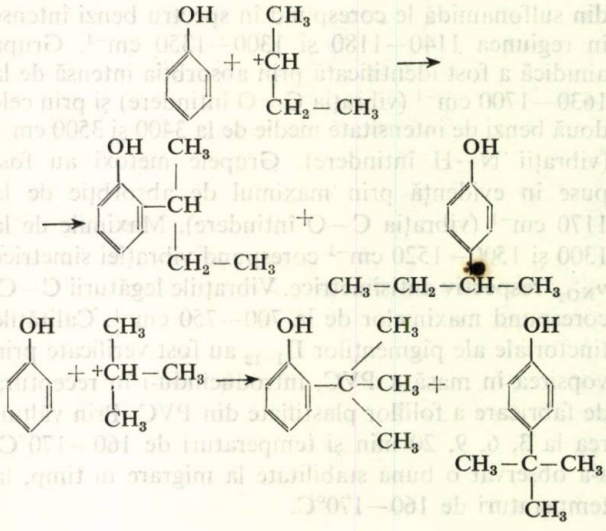
Работа представляет собой краткий обзор способов алкилирования фенола бутенами и излагает возможности использования побочных продуктов, получаемых в этом процессе: параалкилфенолы, диалкилфенолы и триалкилфенолы. Их можно использовать с очень хорошими результатами в различных органических синтезах для получения некоторых антиоксидантов и стабилизаторов масел и пластических масс, адгезионных композиций для пленок, поверхностноактивных веществ и т.д.

Alchilarea fenolului cu butene normale sau izo, prezintă importanță și datorită posibilităților de utilizare a coproduselor care se pot valorifica, și anume *o*-sec-butilfenolul, materie primă pentru obținerea unor pesticide, insecticide și erbicide organice selective, sau *p*-terțbutilfenolul, antioxidant și intermediar pentru procese industriale de sinteză și prelucrare și altele.

Fenolul se poate ușor substitui cu reactanți electrofili datorită prezenței grupei oxidril care activează molecula. Ca o consecință a acestei influențe, condițiile de alchilare a fenolului sînt mult mai puțin energice decît ale hidrocarburilor aromatice. Procesele de alchilare a fenolului se realizează în general în prezența catalizatorilor care transformă olefina în ion carboniu. Introducerea grupării alchil poate fi orientată în pozițiile orto sau para în funcție de mărimea grupării alchil, de cantitatea și activitatea catalizatorului, precum și de condițiile termodinamice de alchilare. Reacția implică adiția unui proton la olefină cu formarea unui ion de carboniu; de exemplu, pentru normalbutenă și izobutenă se poate scrie:



Ionul carboniu reacționează cu fenolul după următorul mecanism, rezultînd izomerii orto și para:



Dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice — București. Facultate de Economia Industriei. Construcțiilor și Transporturilor Chim. GHEORGHE IONIȚĂ, Ministerul Industriei Chimice, București.

Ca produse secundare se pot obține, prin izomerizarea ortoderivatului, di-și trialchilderivați, precum și izomerul meta în cantități mici. Proporția izomerilor, precum și cantitatea de produse secundare depind de unele efecte sterice, în funcție de lungimea olefinei.

Acidul sulfuric, fosforic, BF_3 și $AlCl_3$ sînt folosiți în general drept catalizatori pentru alchilarea fenolului. Utilizarea catalizatorilor solizi sau folosirea unor catalizatori în strat fix oferă numeroase avantaje tehnologice deoarece catalizatorii solubili sînt greu de separat din amestecul de reacție după terminarea procesului, ducînd în final la unele transformări de cele mai multe ori izomerizări sau dezalchilări nedorite în proces.

Alchilarea fenolului cu butene poate fi realizată prin cataliză în prezența catalizatorilor acizi [1—5], sub influența schimbătorilor de ioni acizi [6—8], cataliză în prezența acizilor Lewis [9, 10], și a pămînturilor active și bentonite [11—14], în sistem catalitic eterogen pe bază de Al_2O_3 [15—20] și cataliză în prezența sărurilor metalice ale fenolilor [21, 22, 29, 30].

Dintre procedeele indicate pentru alchilarea fenolului cu butene, cele mai economice sînt cele care folosesc drept catalizatori: BF_3, pămînturi decolorate active și bentonite și cataliza eterogenă pe gama-alumină.

Primul procedeu dă randamente mai bune în orto derivat, dar catalizatorul este scump și trebuie procurat din import.

Cea de-a doua variantă tehnologică folosește un catalizator care este ușor accesibil, se lucrează la presiuni joase de 2—4 atmosfere și temperaturi medii de ~ 180°C, se poate realiza în sistem discontinuu sau continuu, dar în general cu conversii și selectivități mai modeste în izomer orto.

Ultimul procedeu folosește un sistem de cataliză eterogenă bazată pe acțiunea Al_2O_3 la temperaturi relativ ridicate (200—230°C) în condiții de exploatare în general moderate, dar în schimb cu o mare selectivitate în izomerul orto.

Indiferent de metoda folosită, pe lîngă produsul de bază respectiv, ortoderivatul, se obțin și următoarele produse secundare, în diferite proporții și anume: para *sec* sau para-*terț*-butilfenolul; 2, 4 și 2,6 di-*sec* sau 2,4 și 2,6 di-*terț*-butilfenolul; 2,4,6 tri-*sec* sau 2,4,6 tri-*terț*-butilfenolul.

Separarea produselor care rezultă din proces se face prin distilare sub vid la temperaturi ridicate. Reiner [23] propune o metodă pentru separarea 2,4-dialchilfenolilor de monoalchilfenoli care constă în adăugarea la amestecul de alchilfenol brut a acidului boric care formează cu 2,4-dialchilfenoli-esterii borici corespunzători.

După separarea monoalchilfenolilor prin distilare, rămîn esterii borici care după separare pot fi hidrolizați obținîndu-se 2,4-dialchilfenoli puri.

Zakupra și Dobrov [24] au pus la punct o metodă cromatografică cantitativă pentru determinarea alchilfenolilor monohidrici substituiți. Se folosește ca umplutură apiezon L și gaz purtător He la un debit de 40—45 ml/min. Proba se injectează la 110°C și se ridică temperatura cu 5°C/min. pînă la 175°C. Se obțin componenții în ordinea următoare: fenolat de metiț—, fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, 2,6-xilenol, *o*-etilfenol, 2,5-xilenol, 2,4-xilenol, *m*-etilfenol, 3,5-xilenol, 2,3-xilenol, 3,4-xilenol, 2-*sec*-butilfenol, 3, 4, 5-trimetilfenol, 2, 3, 5-trimetilfenol, p-*terț*butilfenol, 3,4,5-trimetilfenol, 2,6-diizopropilfenol, 2,6-di-*terț*-butilfenol, 2,4-di-*terț*-butilfenol, 2,4-di-*sec*-butilfenol și 2,4,6-tri-*terț*-butilfenol.

Hrivnak și Spehacek [25] au folosit o coloană cu umplutură (2,4×3,5 mm) cu 5% silicon grease E 301 pe chromosorb W silanizat la 180°C pentru separarea următorilor componenți: fenolul, 2-*sec*-butilfenolul, 4-*sec*-butilfenolul, 2,6-di-*sec*-butilfenolul, 2,4-*di*-*sec*-butilfenolul și 2, 4, 6-tri-*sec*-butilfenolul.

Metodele chimice se bazează pe determinarea masei moleculare a alchilfenolilor din indicele de OH care este dat de numărul de mg KOH echivalente pentru cantitatea de acid necesar esterificării unui gram de alchilfenol. Din indicele de OH se poate determina masa moleculară cu formula :

$$\overline{M} = 56.100/n$$

în care n = indice de OH și M = masa · mol. a alchilfenolilor.

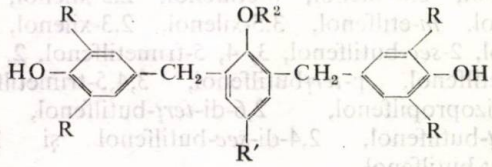
Domenii de valorificare a paraalchilfenolilor

Unii aditivi pentru uleiuri minerale pot fi obținuți pe bază de parabutilfenol [26]. Prin condensarea unui mol de uree, cu 2 moli de aldehidă formică și un mol de *p*-alchilfenol (propil, *terț*-butil, *terț*-amil, *sec*-butil, *sec*-octil), se obține o rășină care îmbunătățește rezistența la oxidare a uleiurilor minerale. Un aditiv eficient pentru uleiurile speciale se obține prin tratarea alchilfenolilor cu S_2Cl_2 [27]. Un alt aditiv antioxidant pentru uleiuri, denumit INKh-P 21, a fost preparat de Kuliev și colab. prin condensarea alchilfenolului cu aldehidă formică și amoniac [28].

După separarea unui strat apos, stratul organic se tratează cu P_2S_5, și produsul rezultat se neutralizează cu CaO fin mărunțit. Aditivul INKh-P 21 astfel obținut, încorporat în ulei în proporție de 1—5% scade proprietățile superficiale, coroziunea și depozitele de ulei oxidat sînt reduse de la 8,5 la 5,8%. Un alt aditiv eficient pentru uleiuri lubrifiante se prepară prin tratarea alchilfenolului cu $POCl_3$. Produsele obținute sînt hidrolizate, tratate cu P_2O_5 și neutralizate [29].

Meltsner [30] obține oxidanți din clasa fenil-alchil-eterilor. Mono- și bis(3,5-dihidrocarbil 1—4-hidroxibenzil)fenilalchileterii se utilizează singuri sau în combinații sinergetice cu un dialchiltioalcanoat, ca antioxidant pentru materiale organice. *p-terț*-butilfenol 15 p. alcool metilic 15,8 p. și sulfat de metil 12,6 p. se adaugă succesiv în atmosfera inertă, la o soluție de 4 p. hidroxid de sodiu în 100 p. apă și se obțin în final 10 p. în *p*(*terț*-butil)anisol (I). Un amestec de hexan 20 p, 3,5-di(*terț*-butil 4-hidroxibenzilclorură 8,8 p. 2,83 p. (I) și 0,2 p. $SnCl_4$ anhi-

dră se refluxează 2 h obținîndu-se 4 p. II (R = R^1 = *terț*-butil, R^2 = metil):



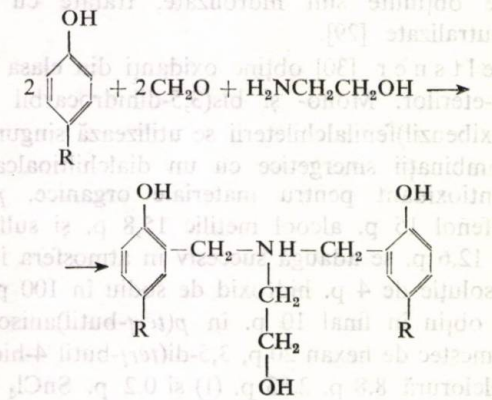
În scopul prevenirii formării emulsiilor în timpul fabricării uleiurilor brute, se folosesc dispersanți solizi în concentrații de peste 50 p.p.m. Pentru producerea a 14 m^3/zi ulei brut se tratează cu 110 kg particule 10—20 mesh rășină fenolaldehidică oxietilată. Rășina este preparată dintr-un amestec de *p*-izopropilfenol, *terț*-butilfenol și aldehidă formică, tratat cu oxid de propilenă [31].

S a p r o n o v și colab. [32] propun utilizarea rășinilor alchilfenolformaldehidice pentru vulcanizarea cauciucurilor de uz general. Cauciucurile de uz general, butadienstirenice, BSK, cauciuc carboxil SKD, *cis*-butadienic, sînt vulcanizate cu rășini alchilfenol-formaldehidice, de exemplu *p*-butilfenolformaldehidă (I) și *p*-octilfenol-formaldehidă (II). Amestecul conține oxid de zinc, negru de fum și polietilenă clorosulfonată (III), ca acceleratori de sulfonare.

Polietilena clorosulfonată micșorează proprietățile mecanice, dar sînt necesare cantități mai mici de (I) și (II), decît la vulcanizarea cu sulf. Cauciucul preparat cu (I) și (II) este superior cauciucului vulcanizat cu sulf, în ceea ce privește rezistența la îmbătrînire, rezistența la oboseală și performanțele la deformare.

Alchilfenolii sulfurați [33] se utilizează, de asemenea, ca stabilizatori pentru cauciuc. Ei se obțin prin reacția S_2Cl_2 (sau SCl_2) cu un amestec tehnic de *m* și *p*-cresoli alchilați cu izobutilene, după următoarea procedură: 216 g *m*- și *p*-crezoli alchilați cu 112 g izobutilenă, se dizolvă în nafta (2 : 1 p gr), în porțiuni, sub agitare, la 25—30°C și se introduc 135 g S_2Cl_2, dizolvat în 405 g nafta; amestecul se agită 20—30 min. pentru îndepărtarea acidului clorhidric prin purjare cu azot. Solventul se evaporă prin distilare la 120°C și la presiuni de 80 mm Hg. Reziduul lichid (392 g) se utilizează ca stabilizator sau antioxidant pentru cauciuc.

Interesante sînt și produsele de condensare de tip alchilfenol-formaldehidă-etanolamină, cu aplicații ca dezemulsionanți, după o prealabilă polietoxilare [34, 35]:



Produsele astfel obținute se polietoxilează la OH-ul alcoolic sau fenolic prin, procedeul cunoscut, cu hidroxizi alcalini. O altă variantă [36] folosește ca dezemulsionant o rășină alchilfenolformaldehidică oxialchilată. O rășină avînd masa moleculară 7000—15 000 și un conținut în nuclee alchilfenolice de 40—100, 0,7—1,5 moli formaldehidă/mol alchilfenol și 0,75—1,75 moli α-alchilenoxid/mol alchilfenol se utilizează pentru spargerea emulsiilor de tip apă în ulei.

De exemplu: 3,81 moli *p-terț*-butilfenol se amestecă cu 2 g sare de sodiu a acidului monoalchilbenzensulfonic (C_{10-20}) și 300 g *p*-xilen și se încălzește la 65°C. Soluția se tratează cu 3,81 moli 37% aldehidă formică, conținînd 5,7 g catalizator (HCl concentrat) încălzindu-se la 90°C. Reacția exotermă face ca masa de reacție să fiarbă, apa fiind îndepărtată azeotropic. Amestecul de reacție se fierbe 3,5 h pînă la îndepărtarea *p*-xilenului. Rășina rezultată (135 g) se dizolvă în 65 g xilen, se adaugă 2 g metoxid de sodiu și se introduc 0,6 moli oxid de propilenă, la 150°C, și 0,528 moli oxid de etilenă, la 165°C. Produsul este o soluție de 84,7% rășină etoxilată în xilen, avînd o proporție alchilenoxid pe unități fenolice de 1,37 : 1. Dezemulsionantul astfel obținut se introduce în concentrație de 2% în xilen și 0,1 g din această soluție se adaugă la 100 g emulsie apă în ulei proaspăt preparată.

Z s a g u l y a n t s și colab. [37] au studiat obținerea unor lubrifianți sintetici de tip poliglicoleterici prin condensarea fenolului, butilfenolului, octilfenolului și alcoolului propilic, izopropilic, izoamilic, heptilic, octilic și 2-etilhexilic cu propilenoxid. Reacțiile cu fenolul și derivații lui au fost conduse la presiune atmosferică, în timp ce reacțiile cu alcoolii s-au desfășurat la presiuni moderate, 3 la 43 atm, la 130°C, cu catalizator 1% NaOHa S-au studiat 39 diferiți poliglicoleteri prin varierea, proporției de propilenoxid. P e t r o v și colab. [38] etoxilează *p-sec*-butilfenolul, *p-terț*-butilfenolul, di-*sec*-butilfenolul și alchilfenoli superiori (C_8—C_{12}) obținînd aducți cu diverse mase moleculare.

S-au studiat curbele tensiune superficială — concentrație, obținîndu-se prin determinări succesive concentrația critică micelară (CMC) pentru acești aducți. Activitatea superficială a fost maximă pentru radicalul cu 9 atomi de carbon și lanțul poliglicolic cu 30 de unități etilenoxidice. Produsele obținute sînt corespunzătoare pentru dezemulsionarea emulsiilor petroliere dacă balanța hidrofil—lipofil (HLB), are valori cuprinse între 6 și 8.

T h o m a s și colab. [39] au pus la punct un procedeu pentru obținerea unui lac izolant cu înaltă rezistență electrică și mare capacitate adezivă și care se bazează pe folosirea unei rășini pe bază de *p-sec*-butilfenol și *p-terț*-butilfenol. Astfel 29,12 kg amestec eutectic, compus din 81,2% *p*-sec-butilfenol și 18,8% *p-terț*-butilfenol, se refluxează o oră cu 7,3 kg acid crezolic și 33,5 kg aldehidă formică în prezență de 140 g NaOH. Se adaugă 200 g apă și *p*H-ul este adus la 4,5—5 cu 215 g H_2SO_4. Amestecul se deshidratează la 125°C, sub vacuum. Se adaugă 30,4 kg xilen și amestecul se încălzește la 130°C adăugîndu-se 520 p. ulei, 167 p. glicer nă,

68 p. benthal (rășină alcool benzilic — acid ftalic 85 : 15) și 0,5 p. litargă încălzindu-se progresiv la 240°C. Se agită o oră la 240°C, se răcește la 200°C, în prezență de Cl_2 și se adaugă 352 p. acid izoftalic, după care se readuce la 240°C, cînd *p*H-ul devine 9. Se răcește la 200°C și se amestecă cu xilen, pînă cînd viscozitatea devine 1,4—1,645. Rășină fenolică (70 p.) se amestecă cu 30 p. rășină alchil obținîndu-se un lac cu o rigiditate dielectrică ridicată.

Drept compuși din această categorie se citează 5-nitro, 2-furfuroldiacetatul alcoolul furfurilic, di-*sec*-amilfenolul, *p*-*sec*-butilfenolul, *p*-clorfenolul, *o*-cloranilina, care se dizolvă în diverși solvenți, la diverse concentrații, obținîndu-se produse active utile [40].

Substanțe defoliante pe bază de fenoli, cu formula $(RS)_2$ P(X) OC_6H_4R' în care R-grupa alchil C_{1-4} R'-grupa alchil C_{1-8} și X- O sau S, au fost sintetizate de Goyette [41]. Un compus tipic se prepară prin tratarea a 1 mol *m*- și *p*-crezol cu 1 mol $POCl_3$, 2 moli tiofenol și oxidare cu H_2O_2.

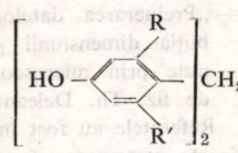
Domenii de valorificare a dialchilfenolilor

Dibutilfenolii se pot utiliza pentru obținerea unor coloranți plecînd de la 2,4-di-*sec*-butilfenoli [42]. În prealabil, 2,4-di-sec-butilfenolul este transformat, prin acetilare cu anhidridă acetică în acidul 2,4-di-*sec*-butilfenoxiacetic.

p-Aminofenolul (164 g), acidul boric (12 g) și acidul 2,4-di-*sec*-butilfenoxiacetic (395 g), dizolvat în toluen (623 g), se refluxează 3 h, după care apa se îndepărtează azeotropic; evaporarea și recristalizarea din alcool izopropilic (40%) duc la obținerea a 287 g 2,4-di-*sec*-butilfenoxiacetat *p*-aminofenol cu p. t. = 140,5—141,5, intermediar în sinteza unor coloranți.

Goffield și Filbey [43] obțin compuși de tipul 4,4-metilen-bis-2,6-dialchilfenoli plecînd de la 2,6-dialchilfenoli, în care grupa alchil conține 3—8 atomi de carbon și aldehidă formică, în prezența catalizatorilor alcalini. La o soluție de KOH (6 p.) în alcool izopropilic (400 p.) se adaugă, sub agitare, la 30°C, 2,6-di-*terț*-butilfenol (206 p.) și soluție 37% aldehidă formică (45,5 p.).

Amestecul se încălzește la 60°C, se agită 1,5 h la această temperatură, se răcește, și precipitatul spălat cu alcool izopropilic acidulat (HCl) dă 87% 4,4-metilen-bis-2,6-di-*terț*-butilfenol, cu formula următoare:



Cantități mici din acești compuși stabilizează lubrifianții (uleiuri lubrifiante petroliere și uleiuri sintetice diesterice) împotriva deteriorării oxidative.

Karpman [44] obține o compoziție adezivă pentru suporturi de film, precum și pentru aglutinarea fibrelor textile, compusă dintr-un polimer dienic lichid și o rășină pe bază de formaldehidă termostabilă. În acest scop, polibutadiena este amestecată cu 36 p. rășină octilfenolformaldehidică, 20 p. rezinat de zinc și toluen, obținîndu-se un compus adeziv pentru suporturi de film. În locul octilfenolului se poate folosi 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol.

Compușii fenolici, în speță derivații 2,5-di-*terț*-butil-*p*-fenolii substituiți, se folosesc ca antioxidanți pentru PVC [45]. Shanovskaya [46] evaluează proprietățile de udare ale unor agenți activi de suprafață, printre care și aducții mono- și di-*terț*-butilfenolii cu 7—15 moli oxid de etilenă.

Domenii de valorificare a trialchilfenolilor

Aceștia sînt utilizați, în special, ca antioxidanți pentru prelucrarea materialelor plastice, în special a polietilenei și polistirenului [47—49], și pentru obținerea unor agenți activi de suprafață. O compoziție de agenți activi de suprafață cu spumare slabă [50], de tipul $AY_n(RO)_mZ_o$ (I), în care *A* este un rest hidrofobic-alchil acid C_{8-24}, lanț alchil sau aralchil C_{4-18} sau un reziduu polioxialchilenglicolic, Y = = O, S, N, NH sau $NR^1(R^1$ = alchil), *R* este un rest hidrocarbonat C_{1-3} și *Z* este o grupă acil C_{1-10}, m = = 3—50, o = 1—4 și n este 1—2, se prepară din poliglicoleteresterii (II) derivați de la aducții etilenoxidului (III) cu alcool oleic (IV), tributilfenol (V), alcooli grași din uleiul de cocos (VI) sau nonilfenol (VIII).

Astfel, 0,85 moli aduct (10 moli III + 1 mol IV), cu indice de OH 50—55, se amestecă cu 0,85 moli anhidridă acetică, și se refluxează sub agitare 4 h la 175°C; excesul de acid acetic este îndepărtat prin distilare sub vid (100°C/15 mm Hg). Compoziția se neutralizează cu hidroxid de amoniu la 50°C.

Esterificarea este cantitativă, produsul fiind sub formă de pastă, care se dizolvă complet în apă, sol. apoasă 2%, avînd punctul de tulburare 50°C. Produsul obținut are spumare slabă și bune proprietăți superficiale.

Un agent de udare bun, cu spumare slabă [51], se obține prin amestecarea a 60 p. tetrapropilenbenzensulfonat, 20 p. dodecilbenzensulfonat, 10 p. derivat uretanic de la 2-etil-hexilcloroformiat și 10 p. triizobutilfenol cu 10 moli oxid de etilenă.

Tributilfenolii polietoxilați se mai folosesc cu rezultate bune ca lubrifianți pentru prelucrarea fibrelor textile [52].

Concluzii

Produsele secundare care rezultă în procesul de alchilare a fenolului cu butene pot fi valorificate prin tehnologii convenționale eficiente din punct de vedere economic.

Din *p*-alchilfenoli se pot obține aditivi pentru uleiuri minerale, antioxidanți pentru substanțe organice, agenți de vulcanizare și stabilizatori pentru cauciuc, dezemulsionanți pentru emulsiile de tip apă în ulei, lubrifianți sintetici, lacuri adezive izolante etc.

Dialchilfenolii se pot utiliza pentru obținerea unor coloranți, ca stabilizatori pentru uleiuri lubrifiante, ca antioxidanți pentru PVC și la obținerea unor compoziții adezive pentru filme și fibre textile.

Trialchilfenolii pot fi folosiți pentru obținerea unor antioxidanți pentru prelucrarea maselor plastice și a unor agenți activi de suprafață.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. nr. 3177209, 1965.
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 3408410, 1968.
3. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 218904, 1969.
4. * * * Brevet S.U.A. nr. 3461175, 1969.
5. * * * Brevet U.R.S.S. 255289, 1969.
6. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 255288, 1969.
7. * * * Brevet S.U.A. nr. 3422157, 1968.
8. TSVETKOV, O. N. Neftepererab. Neftekhim nr. 8, 1969, p. 33.
9. TOPCHIEV, A. V. Tr. Mosk. Inst. Neftekhim i gaz prom. nr. 51, 1964, p. 19—24.
10. * * * Brevet Anglia nr. 1142233, 1969.
11. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1186077, 1965.
12. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1813840, 1970.
13. * * * Brevet S.U.A. nr. 3317612, 1967.
14. * * * Brevet S.U.A. nr. 3213037, 1965.
15. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1142873, 1963.
16. * * * Brevet S.U.A. nr. 3367981, 1968.
17. * * * Brevet R. S. România nr. 51093, 1968.
18. HERȘCOVICI, T. Orto-alchilarea fenolului, lucrare prezentată la a 39-lea Congres de chimie industrială, București — România 1970, 21, p. 13/10.
19. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 249394, 1969.
20. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1815846, 1970.
21. * * * Brevet Belgia nr. 612901, 1972.
22. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1809555, 1969.
23. * * * Brevet S.U.A. nr. 3417151, 1968.
24. ZAKUPRA, V. A. și DOBROV, V. S., Khim. Tekhnol. Topl. masel 14, nr. 10, 1969, p. 548.
25. HRIVNAK, J. M. LIVAR și SPLHACEK, R., Collection Czech. Chem. Commun. 31, nr. 6, 1966, p. 2608, C.A. 65, 1966, 2983 f.
26. KULIEV, A. M., Prisadki k maslem i toplivam, Tr. Nauch. Technol., Sowestaniya 1960, p. 102, C.A. 57, 1962, 6213 f.
27. KARPOV, N. F. Neftepererab. Neftekhim nr. 8, 1969, p. 21.
28. KULIEV, A. M., Prisadki Smaz. Maslem nr. 2, 1969, p. 8—11, CA 72, 1970, 33.985 q.
29. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 249530, 1969.
30. * * * Brevet S.U.A. nr. 3476814, 1969.
31. * * * Brevet S.U.A. nr. 3247902, 1966.
32. SAPRONOV, V. A., Kauchuk i rezina 24, nr. 2, 1965, p. 2.
33. * * * Brevet R. P. Polonia nr. 57926, 1969.
34. * * * Brevet S.U.A. nr. 3206412, 1961.
35. * * * Brevet S.U.A. nr. 3364179, 1968.
36. * * * Brevet S.U.A. nr. 2973340, 1961.
37. * * * Chemical Abstracts 59, 1963, 8633 d.
38. * * * Chemical Abstracts 61, 1964, 8098 f.
39. * * * Brevet Franța nr. 1502644, 1967.
40. * * * Chemical Abstracts 72, 1970, 33985 q.
41. * * * Brevet S.U.A. nr. 3218145, 1965.
42. * * * Brevet S.U.A. nr. 3073863, 1963.
43. * * * Brevet S.U.A. nr. 3175010, 1965.
44. * * * Brevet Franța nr. 1522034, 1968.
45. MINSKER, K. S., Visokomol. Soedin, Seria A 11, nr. 3, 1969, p. 646
46. SHANOVSKAYA, S. S. Tr. Gos. Makeevsk, Nauchn. Issled Inst. po Bezopanosti Robot v Govn. Prom. 15, 1963, p. 206.
47. * * * Chemical Abstracts, 57, 1962, 13980 i.
48. JUREVICIENE, R., Visokomol. Soedin, seria B, 10, nr. 10, 1968. p. 764.
49. JUREVICIENE, R., Visokomol. Soedin, Seria A 11, nr. 1, 1969, p. 8.
50. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1243312, 1967.
51. * * * Brevet Franța nr. 1396294, 1965.
52. * * * Brevet Belgia nr. 660986, 1965.

Intrat în redacție: 15.IX.1982

cronică

În 28 martie 1984, a avut loc în ICECHIM o masă rotundă cu tema: „Studiul proceselor de polimerizare și al morfologiei polimerilor cu ajutorul microscopiei electronice". Au fost prezentate următoarele referate:

— „Utilizarea microscopiei electronice la studiul polimerizării în emulsie a acetatului de vinil", de dr. ing. D. Donescu — C.C.M.P.

— „Studii de microscopie electronică la polimerizarea în emulsie însămînțată" de ing. C. Hagiopol — C.C.M.P.

— „Studiul de microscopie electronică aplicabilă la sinteza poliacrilamidei în suspensie inversă" de prof. M. Dimonie — I.P.B. și fiz. M. Marinescu — I.P.B.

— „Polimeri obținuți la ICECHIM — C.C.M.P. caracterizați prin microscopie electronică", de I. Languri — ICSITPSC

— „Microscopia electronică aplicabilă la studiul alcoolului polivinilic în suspensie" de prof. M. Dimonie, asistent G. Hubă — I.P.B. și cercetător M. Mateescu —, ICEBIOL

— „Structuri morfologice" secundare în PE j.p." de ing. G. Boncea — C.C.M.P. Lab. Pitești și ing. A. Turcu C.P. Pitești.

— „Studiul prin microscopie electronică a aliajelor de polipropilenă" de dr. ing. Viorica Dobrescu și fiz. N. Luca — C.C.M.P.

— „Tehnică de preparare a probelor de PVC latex, performanțele și metodologia interpretării" de fiz. N. Drăgan — C.C.F. și ing. V. Butucea — C.C.M.P.

— „Unele observații privind determinarea electrono-microscopică a diametrului de particule de latex sintetic prin metoda cu Br și Os" de fiz. O. Toma — ICECHIM, lab. Borzești.

— „Prelucrarea datelor privind distribuția dimensiunii particulelor obținute prin microscopie electronică", de fiz. Th. Deleanu — C.C.M.P.

Referatele au fost însoțite de discuții foarte interesante referitoare la aplicațiile practice ale studiilor efectuate cu ajutorul microscopiei electronice.

GEORGETA BRATOSIN

VIORICA CIMPU
ANA ZAHARIA
MARIANA ZDRAFCU
IOANA JITARU

Combinații complexe de metale platinice cu derivați de fenotiazine

I. Combinații complexe ale Pd(II) cu 10-[2-(dimetilamino)propil]fenotiazina

C.Z.: 546.98–386

Lucrarea prezintă rezultatele obținute în caracterizarea unor combinații complexe ale Pd(II) cu 10-[2-(dimetilamino)propil]fenotiazina (Romerganul). Combinațiile aparțin următoarelor trei tipuri generale: $[PdRomX_2]$; $[PdRom_2]$ $[PdX_4]$; $[PdRom_4]X_2$; (Rom = Romergan; X = Cl, SCN). Pentru caracterizarea structurală a combinațiilor, s-au corelat datele analizei chimice elementare, determinările chimice și de masă moleculară, conductivitățile electrice moleculare, spectrele electronice în reflexie și în soluție.

The paper reports on the characterization of some Pd(II) compounds with 10-[2-(dimethylamino)propyl]phenothiazine (Phenergan). The compounds correspond to the three general types: $[PdRomX_2]$; $[PdRom_2][PdX_4]$; $[PdRom_4]X_2$; (Rom = Phenergan; X = Cl, SCN). The structural characterization of the compounds is based upon elemental analysis data, molecular weight determinations, molecular electric conductivity, reflectance and solution electronic spectra.

В работе приводятся результаты по характеристике некоторых комплексных соединений Pd (II) с 10-[2-(диметиламино)-пропил] фенотиазином (Ромерган). Соединения принадлежат следующим трем общим типам: $[PdRomX_2]$; $[PdRom_2]$ $[PdX_4]$; $[PdRom_4]X_2$; (Rom = Ромерган; X = Cl, SCN) Для структурной характеристики этих соединений были сопоставлены данные элементарного химического анализа, молекулярных масс, молекулярной электропроводимости, электронных спектров отражения и в растворе.

Importanța din ce în ce mai mare acordată ionilor metalici în explicarea unor procese biologice a lărgit considerabil domeniul de aplicare a chimiei anorganice în biomedicină și a dus la apariția unei noi ramuri a chimiei coordinative, cu aplicare la organismele vii, chimia bioanorganică.

În ultimul timp, literatura de specialitate abundă în lucrări monografice privind chimia bioanorganică [1–5]. Din aceste lucrări se desprinde clar că formarea unor combinații complexe chelate explică, pe de o parte, rolul biologic al ionilor metalici, iar pe de altă parte, acțiunea farmacologică a unor substanțe medicamentoase.

Descoperirea în 1969 de către prof. B. Rosenberg [6] a proprietăților antitumorale ale combinațiilor *cis*-aminoplatinice (*cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Pt(en)Cl_2]$ și $[Pt(en)Cl_4]$) a impulsionat studierea, din acest punct de vedere, și a altor combinații complexe, în general ale metalelor din seriile 4d și 5d și, în special, ale metalelor platinice.

În literatura de specialitate sînt semnalate numeroase studii referitoare la sinteza unor combinații complexe de metale platinice, o atenție deosebită acordîndu-se relației dintre structura și reactivitatea acestor combinații complexe, pe de o parte, și activitatea lor terapeutică, pe de altă parte [2, 3, 7].

Lucrarea de față urmărește caracterizarea structurală a unor combinații complexe ale Pd(II) cu 10-[2-(dimetilamino)propil]fenotiazina (Romergan), care ar putea prezenta interes pentru testare antitumorală.

Așa cum s-a prezentat în lucrări anterioare [8, 9], compușii coordinativi cu derivați de fenotiazine ridică o serie de probleme interesante din punct de vedere teoretic. Pe de altă parte, fenotiazinele folosite ca liganzi prezintă activitate farmacodinamică, fiind medicamente cu acțiune antialergică și antihistaminică.

De aceea, se poate presupune că unele dintre combinațiile complexe ale metalelor platinice cu acești liganzi ar putea prezenta interes biomedical.

În lucrări anterioare [10, 11], s-a stabilit că Pd(II) formează trei tipuri generale de combinații complexe cu romerganul:

I) Combinații complexe de tip monomer neelectroliți $[PdRom\,X_2]$.

II) Combinații complexe dimeri de tip Vauquelin $[PdRom_2]$ $[PdX_4]$.

III) Combinații complexe de tip monomer electroliți $[Pd\ Rom_4]X_2$, unde:

Ing. VIORICA CIMPU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.
Dr. ing. ANA ZAHARIA, dr. chim. MARIANA ZDRAFCU și dr. chim. IOANA JITARU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

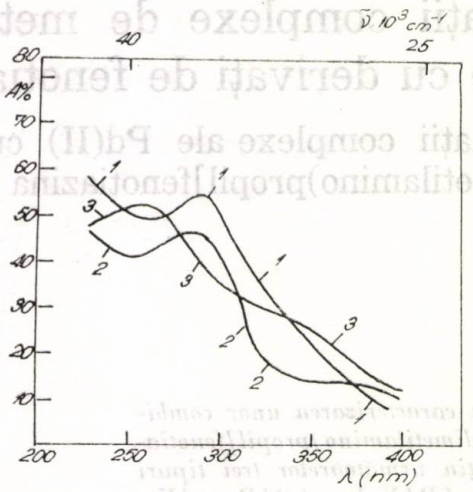


Fig. 1. Spectrele electronice în reflexie ale combinațiilor:
1 — $[PdRomCl_2]$; *2* — $[PdRom_2]$ $[PdCl_4]$; *3* — $[PdRom_4]Cl_2$.

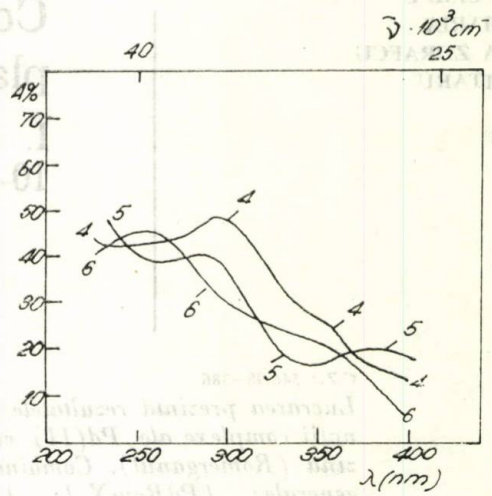
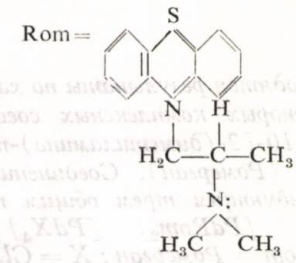


Fig. 2. Spectrele electronice în reflexie ale combinațiilor:
4 — $[PdRom(SCN)_2]$; *5* — $[PdRom_2]$ $[Pd(SCN)_4]$; *6* — $[PdRom_4]$ (SCN).



Aceste formulări se bazează pe analize de metal și azot, determinări chimice și fizico-chimice, printre care și spectrele de vibrație.

Din analiza spectrelor de vibrație înregistrate atît pentru ligandul liber (Romergan), cît și pentru cele rei tipuri de combinații, rezultă următoarele:

— în spectrele combinațiilor de tipul (I) și (II), benzile corespunzătoare vibrațiilor de valență C — S(ν_{C-S}) și C_{arom} — N($\nu_{C_{arom}-N}$) se găsesc deplasate spre valori mai mici (față de Romergan), fapt ce dovedește coordinarea Romerganului la ionul metalic central atît prin N, cît și prin S;

— în spectrele combinațiilor de tipul (III), numai banda corespunzătoare vibrației de valență C_{arom} — N($\nu_{C_{arom}-N}$) se găsește deplasată spre valori mai mici, fapt care susține comportarea Romerganului în acest tip de combinații ca ligand monodentat coordinat prin atomul de N;

— prezența în spectrele complecșilor tiocianici a unei benzi puternice, ascuțite, scindate în regiunea

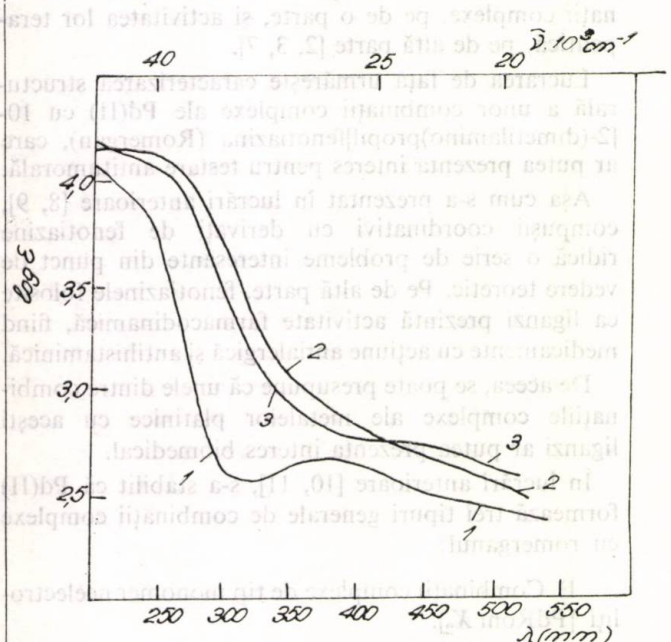


Fig. 3. Spectrele electronice în soluție de DMF ale combinațiilor:
1 — $[PdRomCl_2]$; *2* — $[PdRom_2]$ $[PdCl_4]$; *3* — $[PdRom_4]Cl_2$;

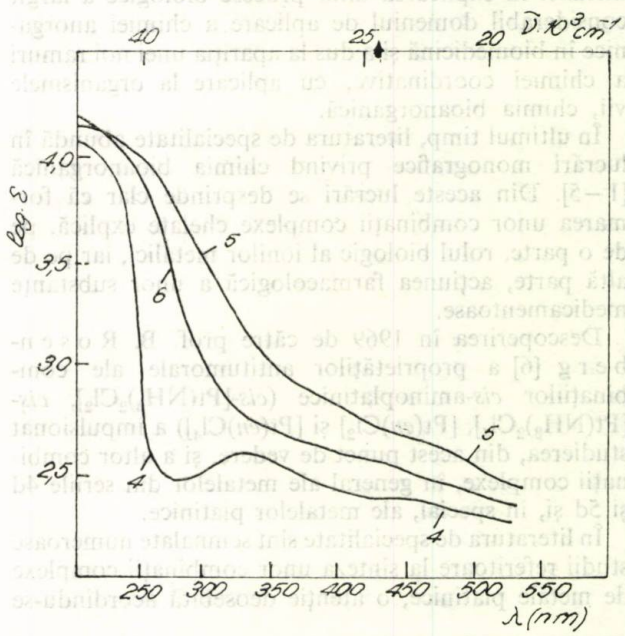


Fig. 4. Spectrele electronice în soluție de DMF ale combinațiilor:
4 — $[PdRom(SCN)_2]$; *5* — $[PdRom_2]$ $Pd(SCN)_4$]; *6* — $[PdRom_4](ScN)_2$

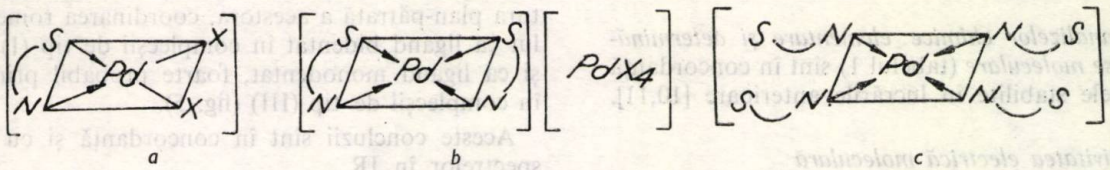


Fig. 5. Formulele de structură ale combinațiillor:
a — $[PdRomX_2]$; b — $[PdRom_2]$ $[PdX_4]$; c — $[PdRom]X_2$.

2030—2080 cm^{-1} (caracteristică ν_{CN}) și a unei benzi slabe la ~890 cm^{-1} (caracteristică ν_{CS}) indică coordinarea grupării SCN la ionul de Pd(II) prin S.

În lucrare se prezintă date suplimentare care susțin formularea ca monomeri și, respectiv, dimeri a acestor combinații, precum și date referitoare la stereochimia lor probabilă.

În acest sens au fost efectuate analizele chimice elementare, măsurători de mase moleculare și conductivități electrice moleculare, spectrele electronice în reflexie și în soluție.

Tabelul 1

DATELE ANALIZEI CHIMICE * ȘI MASA MOLECULARĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE STUDIATE **

Combinația complexă	C % calc./găsit	H % calc/găsit	N % calc./găsit	S % calc./găsit	Cl % calc./găsit	Pd % calc./găsit	M (masa moleculară) calc./găsit
$[PdRomCl_2]$	44,20 / 43,80	4,33 / 4,78	6,08 / 5,28	6,93 / 7,45	15,37 / 16,25	23,09 / 22,77	461,73 / 458,00
$[PdRom_2]$ $[PdCl_4]$	44,20 / 44,10	4,33 / 4,80	6,08 / 5,63	6,93 / 7,20	15,37 / 15,60	23,09 / 22,45	923,46 / 920,00
$[PdRom_4]Cl_2$	63,05 / 63,20	6,08 / 6,10	8,55 / 7,75	9,70 / 9,52	5,40 / 5,60	8,11 / 8,02	1315,00 / 1310,00
$[PdRom(SCN)_2]$	44,97 / 44,87	3,95 / 4,26	11,05 / 11,43	18,94 / 19,12	—	20,99 / 21,32	506,98 / 510,00
$[PdRom_2]$ $[Pd(SCN)_4]$	44,97 / 44,35	3,95 / 4,45	11,05 / 10,20	18,94 / 19,40	—	20,99 / 20,10	1013,96 / 1018,00
$[PdRom_4]$ $(SCN)_2$	61,75 / 61,55	5,88 / 5,93	10,30 / 10,65	14,12 / 14,20	—	7,82 / 7,67	1360,26 / 1370,00

* Semimicrocombustie. ** Semimicrometoda Rast.

Tabelul 2

CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ MOLECULARĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE STUDIATE

Combinația complexă	Punctul de topire p.t., °C	Masa moleculară, M	Conductiv. electrică moleculară $\Omega^{-1}mol^{-1}$ cm^2	Tipul de electrolit
$[PdRomCl_2]$	225—226	461,73	24,5	Neelectrolit
$[PdRom_2]$ $[PdCl_4]$	254—255	923,46	76	1:1
$Pd[Rom_4]Cl_2$	200—201	1 315,00	130	1:2
$[PdRom(SCN)_2]$	208—210	506,98	29,20	Neelectrolit
$[PdRom_2]$ $[Pd(SCN)_4]$	236—238	1 013,96	80	1:1
$[PdRom_4]$ $(SCN)_2$	180—182	1 360,26	120	1:2

Rezultate și discuții

Datele analizelor chimice elementare și determinările de mase moleculare (tabelul 1) sînt în concordanță cu formulele stabilite în lucrările anterioare [10,11].

Conductivitatea electrică moleculară

Determinările de conductivitate electrică moleculară stabilesc natura de neelectrolit a combinațiilor monomere și de electrolit 1:1 a combinațiilor dimere. Cel de-al treilea tip de combinații prezintă o conductivitate electrică moleculară mai ridicată, corespunzătoare unui electrolit de tip 1:2 (tabelul 2). Atribuirea tipului de electrolit s-a făcut conform indicațiilor din literatura de specialitate pentru soluțiile de combinații complexe în DMF, la 25°C.

Studiul spectrelor electronice

Spectrele electronice înregistrate pentru cele trei tipuri de compuși, în pastilă de MgO și în soluție de DMF (fig. 1—4) prezintă, de asemenea, deosebiri nete:

— în spectrele combinațiilor de tip Vauquelin (II) se regăsește banda caracteristică ionului $[PdX_4]^{2-}$, ($X = Cl$, SCN), în timp ce în spectrele compușilor monomeri neelectroliți $[PdRomX_2]$, ca și în spectrele compușilor $[PdRom_4]X_2$ această bandă lipsește;

— banda caracteristică grupei $[PdX_4]^{2-}$ apare deplasată spre lungimi de undă mai mici în complexul tiocianic față de clorocomplex, așa cum era de așteptat, ținînd cont de poziția ionilor Cl^- și SCN^- în seria spectrochimică a liganzilor.

Spectrele electronice înregistrate în soluție de DMF și în pastilă de MgO au fost interpretate în sensul stabilirii stereochimiei probabile a combinațiilor complexe studiate:

— spectrele tuturor combinațiilor confirmă structura plan-pătrată a acestora, coordinarea romerganului ca ligand bidentat în complecșii de tip (I) și (II) și ca ligand monodentat, foarte probabil prin azot, în complecșii de tip (III) (fig. 5).

Aceste concluzii sînt în concordanță și cu datele spectrelor în IR.

Tehnici de lucru

Măsurătorile de conductivitate electrică moleculară au fost efectuate la temperatura camerei, pe un conductometru Carl Zeiss Jena tip II, cu o constantă a celulei $K = 0{,}52$. S-au folosit soluții 10^{-3}M în dimetilformamidă, la temperatura de $25 \pm 0{,}005$°C.

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate la temperatura camerei, folosind un spectrofotometru Carl Zeiss Jena, V.S.U.-26 (materialul de referință folosit a fost oxidul de magneziu).

Spectrele electronice în soluție au fost înregistrate la temperatura camerei, folosind un spectrofotometru SPECORD UV., VIS.

Bibliografie

1. WILLIAMS, D. R., Chemical Reviews, **72**, 1972, p. 203.
2. CLEARE, M. J., Coordination Chemistry Reviews, **12**, 1974, p. 349.
3. JATSIMIRSKII, K. B., Uspehi himii, **40**, 1981, p. 665.
4. ROMAN, L., BÂRZU, O. „Implicații biomedicale ale combinațiilor complexe", Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1979.
5. GRECU, I., NEAMȚU, M., ENESCU, L. „Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice", Ed. Junimea, Iași, 1982.
6. ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., TROSKO, J. E., MANSOUR, V. H., Nature, **222**, 1969, p. 385.
7. GANGULI, P. K., THEOPHANIDIS, T. Ionorg. Chim. Acta, **55**, 1981, p. 143.
8. CIMPU, V., MEGHEA, A., JITARU, I., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 1261.
9. CIMPU, V., MEGHEA, A., JITARU, I., Buletinul I.P.B., 1983.
10. CIMPU, V., CAMBOLI, D., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 13.
11. CIMPU, V., FĂTU, D., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 1049.

Intrat în redacție: 28.III.1983

recenzii

G. RICHTER: Atombau. **Structura atomului.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, R.D.G., 1983, 84 pag.

Materialul prezentat în carte face parte dintr-un program de studiu individual, în domeniul chimiei. El a fost elaborat și testat în colaborare cu Institutul pentru învățămîntul profesional din R.D.G., și face posibilă dobîndirea independentă a unor cunoștințe despre structura atomului, la nivelul celor mai noi informații. Cartea se adresează școlilor de subingineri și profesionale, precum și celor care studiază la universități populare, academii de întreprindere sau care lucrează în industria chimică, precum și tuturor celor interesați de aceste probleme, urmărind reamintirea, aprofundarea sau lărgirea cunoștințelor despre structura atomului.

După cîteva date istorice, privind începuturile concepției atomiste, prezentate în partea întîi, autorul introduce o serie de noțiuni fundamentale.

Partea a doua, intitulată Modelul Bohr al atomului, este destinată verificării și reînprospătării cunoștințelor despre particulele elementare proton, electron, neutron, despre izotopi, învelișul electronic, numerele cuantice, precum și despre modul de notare și ocupare a nivelelor energetice atomice. În cea de a treia și ultima parte, este prezentat modelul ondulator al atomului, ajungînd pînă la introducerea noțiunilor de orbitale **s** și **p**.

O importanță deosebită este acordată verificării modului în care au fost asimilate cunoștințele. În acest scop, după fiecare grup de noțiuni nou introduse, sînt inserate întrebări și aplicații pentru a căror rezolvare sînt oferite atît îndrumări, cît și soluțiile corecte. Astfel, cititorul are posibilitatea să aprecieze calitatea răspunsurilor sale și să le corecteze, înainte de a trece la însușirea unor noi cunoștințe.

RODICA GRIGOROVICI

GHEORGHE SĂLCUDEANU
LIANE HENNING-SCHLOSSER
MARTIN MAURER

Produsele Medasol—derivaţi ai acrilamidei

III. Determinarea cu microscopul electronic a maselor moleculare şi a distribuţiei acestora la compusul macromolecular poliacrilamidă MEDASOL TA*

C.Z.: 678.745.842

Se prezintă o metodă electrono-microscopică de determinare a valorilor medii ale maselor moleculare şi a distribuţiei acestora, în comparaţie cu valorile obţinute prin metoda difuziunii luminii şi a viscozităţii capilare, pentru produse pe bază de poliacrilamidă tip MEDASOL TA. Metoda este recomandabilă, deoarece nu face apel la un model teoretic, permite observarea directă a ghemurilor macromoleculare şi conduce la rezultate reproductibile.

An electrono-microscopic method of determining average values of molecular masses and their distribution as compared to the values obtained by the light diffusion method and those of the capilar viscosity for products based on MEDASOL TA type polyacrylamide is presented. The method is highly recommended as it makes use of no theoretical model, allows the direct visualization of the macromolecular bundles and leads to reproductible results.

Представлен электроно-микроскопический метод определения средней величины молекулярных масс и их распределения который сравнивается с методом рассеяния света и капиллярной вязкости в случае продуктов на основе полиакриламида типа МЕДАСОЛ ТА. Преимущества метода: не прибегает к теоретической модели, позволяет непосредственно видеть макромолекулярные клубки и обеспечивает воспроизводимые результаты.

Dintre caracteristicile fizico-chimice ale poliacrilamidei şi a derivaţiilor ei merită să fie evidenţiate structura şi masa moleculară, deoarece de ele depinde în mod deosebit posibilitatea de utilizare a acestora, ca: agent de îngroşare în injecţia de soluţii vîscoase, la recuperarea secundară a ţiţeiului, floculant în cele mai diferite domenii şi agent de reducere a frecării la curgerea fluidelor.

Într-un alt articol [1], a fost studiată, în mod detaliat, structura poliacrilamidei MEDASOL TA şi modificarea ei în timp în soluţii apoase diluate.

În această lucrare se prezintă posibilitatea determinării cu microscopul electronic a maselor moleculare şi a distribuţiei acestora la produsul poliacrilamidă MEDASOL TA.

Date din literatură

Din literatură [2, 3] se ştie că, utilizînd microscopul electronic, se poate determina direct masa moleculară a polimerilor cu valori mai mari decît $1 \cdot 10^6$.

Metodele de preparare a probelor, dezvoltate de diverşi autori [4—7], constau în pulverizarea unei soluţii ternare de polimer, apă şi non-solvent miscibil cu apa pe un film suport.

Aceste metode se bazează pe proprietatea macromoleculelor aflate în soluţie, în care există un grad restrîns de solvatare a lor, de a se răsuci în ghem destul de strîns, deci de a se prezenta sub forma configuraţiei sferice (globulare), şi pe observarea acestora la microscopul electronic.

Partea experimentală

Aparatura

Înregistrările s-au efectuat cu un microscop electronic electrostatic tip Elmi D_2 Carl Zeiss-Jena, cu o putere de rezoluţie de 30 Å, la o tensiune de accelerare de 40 kV şi o mărire totală de $\times$ 59 800.

Pentru măsurarea dimensiunii macromoleculelor de pe micrografii s-a folosit aparatul pentru măsurarea imaginilor electronomicroscopice (AMIEM), conceput şi realizat la Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice—Mediaş [8].

Condiţii de preparare

Deoarece pot apărea dificultăţi la preparare, cum ar fi: asocieri, molecule aparente, degradare în timpul preparării, s-au luat o serie de măsuri, şi anume: pentru evitarea asocierilor s-a procedat la un şir de diluţii progresive, care au continuat pînă la obţinerea unei distribuţii a mărimii de particule constante. În scopul înlăturării posibilităţii de apariţie a moleculelor aparente, s-au utilizat solvent şi non-solvent foarte corect purificat.

* Nota II a apărut în Rev. Chim. **33**, Nr. 3, 1982, p. 223.

Chim. GHEORGHE SĂLCUDEANU, dr. chim. LIANE HENNING-SCHLOSSER şi fiz. MARTIN MAURER, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaş.

Avîndu-se în vedere faptul că, prin metoda pulverizării, moleculele mari pot fi degradate mecanic, în cercetările efectuate la ICPAO-Mediaş s-a adoptat metoda picăturii.

Metoda de preparare a probei

Unei soluţii de poliacrilamidă MEDASOL TA de concentraţie $3 \cdot 10^{-2}\%$ i se adaugă, la temperatura camerei, încet şi sub agitare continuă, *n*-propanol pînă la atingerea raportului gravimetric 1:4 apă — *n*-propanol, raport găsit a fi optim în cazul studiat. Se ia apoi cu o micropipetă o picătură din soluţia astfel preparată şi se depune pe grila acoperită cu film-suport de cărbune.

Rezultatele obţinute şi interpretarea lor

Pe micrografii electronice, ca cele din figura 1, s-au efectuat măsurători de dimensiuni la peste 500 de particule. Cu valorile măsurate pentru razele ghemurilor macromoleculare s-au calculat masele moleculare ale speciilor şi mediilor numerice, gravimetrice şi vîscozimetrice conform relaţiilor (1)—(4):

$$M_i = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_i^3 \cdot \rho}{3\, m_H} \tag{1}$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \tag{2}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \tag{3}$$

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum n_i \cdot M_i^{1+a}}{\sum n_i \cdot M_i} \right]^{1/a} \tag{4}$$

unde:

M_i este masa moleculară a speciei cu raza r_i;
n_i — numărul de particule cu raza r_i;

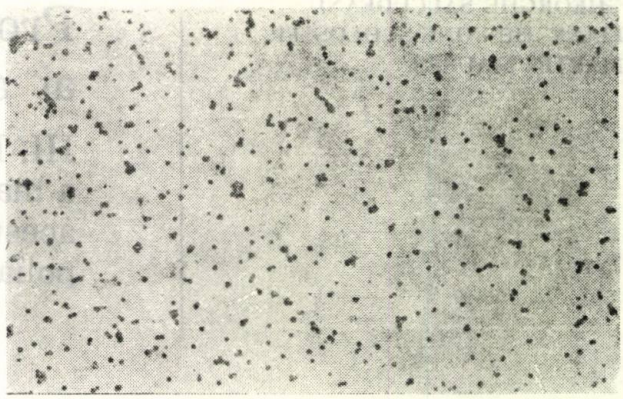


Fig. 1. Micrografie electrono-microscopică a ghemurilor macromoleculare de poliacrilamidă MEDASOL TA (x59 800).

$\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ şi $\overline{M}_\eta$ — masa moleculară medie numerică, gravimetrică şi vîscozimetrică;
m_H — masa protonului;
ρ — densitatea ghemului macromolecular;
a — exponentul din ecuaţia Staudinger

$$[\eta] = K \cdot M^a.$$

Deoarece, densitatea ghemului macromolecular nu poate fi măsurată direct, metoda electrono-microscopică devine aplicabilă numai în cazul în care ρ, constantă caracteristică fiecărui polimer, este independentă de masa moleculară şi de condiţiile de obţinere a polimerului.

Koszterszitz şi colaboratorii [9] presupun că densitatea macromoleculelor individuale este identică cu densitatea macroscopică a polimerului. Această ipoteză se bazează pe faptul că densitatea de împachetare a segmentelor moleculare depinde de forţele van der Walls dintre ele, care nu se schimbă pentru un tip de molecule atunci cînd segmentele aparţin aceleiaşi molecule sau moleculelor diferite. Este, deci, de aştepat ca aglomerarea de molecule să aibă aceeaşi densitate ca şi o moleculă singulară destul de mare.

Tabelul 1

VALORILE MASELOR MOLECULARE ŞI ALE GRADULUI DE NEUNIFORMITATE PENTRU DIFERITE PRODUSE PE BAZĂ DE POLIACRILAMIDĂ

Nr. crt.	Caracteristica	MEDASOL TA			PUSCHER 500
		2.400	2.430	7.530	Dow Chemical
1	Caracter ionic	neionic	anionic	anionic	anionic
2	Masă moleculară				
	a) medie numerică, calculată cu date de microscopie electronică (conform relaţiei 2)	$2{,}01 \cdot 10^6$	$2{,}17 \cdot 10^6$	$7{,}07 \cdot 10^6$	$6{,}8 \cdot 10^6$
	b) medie viscozimetrică calculată cu date de microscopie electronică (conform relaţiei 4)	$2{,}35 \cdot 10^6$	$2{,}59 \cdot 10^6$	$7{,}67 \cdot 10^6$	$7{,}43 \cdot 10^6$
	medie vîscozimetrică, calculată cu valoarea indicelui de vîscozitate (conform relaţiei 5).	$2{,}18 \cdot 10^6$	$2{,}51 \cdot 10^6$	$7{,}62 \cdot 10^6$	$7{,}44 \cdot 10^6$
	c) medie gravimetrică, calculată cu date de microscopie electronică (conform relaţiei 3)	$2{,}44 \cdot 10^6$	$2{,}68 \cdot 10^6$	$7{,}77 \cdot 10^6$	$7{,}53 \cdot 10^6$
	medie gravimetrică, determinată prin difuziunea luminii	$2{,}40 \cdot 10^6$	$2{,}60 \cdot 10^6$	$7{,}62 \cdot 10^6$	$7{,}25 \cdot 10^6$
3	Grad de neuniformitate: $U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1$	0,21	0,23	0,10	0,12

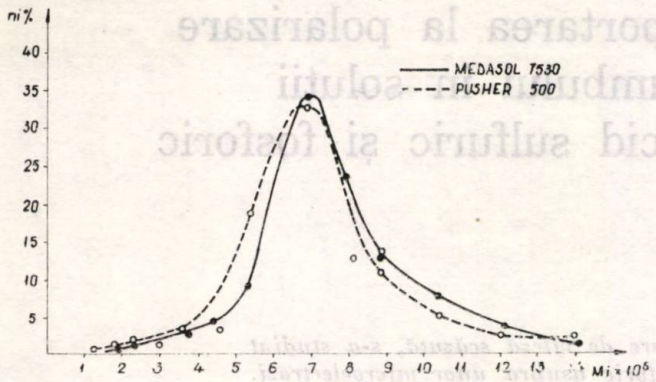


Fig. 2. Curbele de distribuţie a maselor moleculare obţinute prin microscopie electronică pentru produsele MEDASOL TA 7530 şi PUSCHER 500.

Rezultatele obţinute folosind valoarea densităţii poliacrilamidei ($\rho = 0{,}89$ g/cm^3) confirmă exactitatea acestei ipoteze, cel puţin în limita erorilor de măsurare.

În paralel s-au efectuat măsurători pentru determinarea masei moleculare medii vîscozimetrice M_η conform STAS 7614—66, utilizîndu-se un vîscozimetru Ubbelhode cu nivel suspendat. Polimerul se dizolvă în soluţie apoasă cu azotat de sodiu 1 n, din care se prepară cinci diluţii, determinările făcîndu-se la 30°C.

Masa moleculară s-a calculat după relaţia lui Staudinger, care pentru poliacrilamidă, în condiţiile date [10], este de forma:

$$[\eta] = 3{,}73 \cdot 10^{-4} \times M_{[\eta]}^{0{,}66} \qquad (5)$$

Ca metodă absolută a determinării masei moleculare medii gravimetrice s-a folosit metoda difuziunii luminii, iar determinările s-au efectuat pe un fotogoniodifuzometru Sofica.

Poliacrilamida se dizolvă în soluţii apoase de clorură de sodiu 4%, în concentraţii de 10^{-3}—10^{-2}%, celelalte condiţii de lucru fiind identice cu cele indicate în literatură [11].

În tabelul 1 se prezintă datele obţinute prin microscopie electronică, în comparaţie cu masele moleculare medii gravimetrice determinate prin metoda difuziunii luminii şi cu masele moleculare medii viscozimetrice obţinute prin viscozimetrie capilară.

Din datele tabelului 1 rezultă o concordanţă bună între cele două valori ale maselor moleculare medii viscozimetrice, respectiv gravimetrice, obţinute prin metoda electrono-microscopică, în comparaţie cu metoda viscozităţii capilare, respectiv a difuziunii luminii.

De asemenea, se constată, după cum era de aşteptat, o creştere a valorilor maselor moleculare medii în seria $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w$.

Din cele prezentate, se trage concluzia că metoda microscopiei electronice conduce la rezultate bune în domeniul maselor moleculare analizate, cuprinse între 2 şi $7{,}8 \cdot 10^6$.

Pe baza datelor de microscopie electronică s-au trasat şi curbele de distribuţie a maselor moleculare.

În figura 2 se prezintă comparativ curbele de distribuţie obţinute din datele de microscopie electronică pentru MEDASOL TA şi PUSCHER 500, avînd valori comparabile pentru masa moleculară medie şi gradul de ionizare.

Se constată, în primul rînd, o distribuţie gaussiană a maselor moleculare, destul de asemănătoare pentru cele două produse de provenienţă diferită.

În al doilea rînd, se observă că aproximativ 75% din valorile maselor moleculare sînt cuprinse între valorile de 5 şi $8 \cdot 10^6$, deci cele două produse comparate prezintă o distribuţie destul de restrînsă cu o formă simetrică a clopotului, ceea ce reiese din valorile gradului de neuniformitate sau asimetrie „U" calculate conform ecuaţiei Schulz şi prezentate în tabelul 1. Maximele curbei de distribuţie, situate în jurul valorii de $7 \cdot 10^6$, corespund cu valorile medii calculate şi prezentate în tabelul 1.

Concluzii

1. S-a elaborat o metodă directă pentru determinarea valorilor medii ale maselor moleculare pentru derivaţi ai poliacrilamidei tip MEDASOL TA, bazată pe observarea ghemurilor macromoleculare.

2. Metoda permite trasarea curbei de distribuţie a maselor moleculare în timp mult mai scurt decît acela solicitat de alte metode cunoscute din literatură.

3. Tehnica de preparare a probelor pentru observarea ghemurilor macromoleculare la microscopul electronic propusă şi verificată a condus la rezultate bune şi reproductibile.

Bibliografie

1. SĂLCUDEANU, Gh., HENNING-SCHLOSSER, L. NAN, F. şi BĂCILĂ R. Rev. Chimie, 3, 1982, p. 223.
2. RICARDSON, M. J., Proc. Roy. Soc. A, 279, 1963, p. 50.
3. RUSCHER, C. şi ZUCHOLD, H., Faserforsch Textiltecknik, 15, 1964, p. 626.
4. MISRA, G. S. RASTOGI, R. C. şi GUPTA, V. P., Macromol. Chem. 50, 1961, p. 72.
5. WADE, J. H. T. şi KUMAR, P., J. Hydronautics, 6, 1962, p. 41.
6. QUAYLE, D. V., Br. Polym. J., 1, 1969, p. 15.
7. ISIGHE, T. şi HAMIELEC, A. E., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, p. 1505.
8. SĂRBU, S., SĂLCUDEANU, Gh. şi BOCĂNECI, C. Aparat pentru măsurarea imaginilor electrono-microscopice, Brevet R.S.R, nr. 81.844, 1982.
9. KOSTERSZITZ, G., BARNIKOL, W. K. R. şi SCHULZ, G. V., Macromol. Chem., 178, 1977, p. 1156.
10. * * * Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1, p. 187.
11. MAURER, M. şi HENNING-SCHLOSSER, L., „Aplicarea metodei difuziunii luminii la determinarea masei moleculare a poliacrilamidei". Date nepublicate.

Intrat în redacţie: 28.III.1983

SOLOMON STERNBERG
ALEXANDRU-GHEORGHE MATEESCU

Comportarea la polarizare a plumbului în soluții de acid sulfuric și fosforic

C.Z.: 621.355:661.634

Folosind metoda voltametriei liniare de viteză scăzută, s-a studiat influența adaosurilor de acid fosforic asupra unor microelectrozi, pe care au loc reacții similare celor ce se produc la funcționarea electrozilor pastați ai bateriei plumb — acid. Prepararea microelectrodului poros s-a realizat prin baleierea liniară a potențialului, între —2700 și +2100 mV (față de $Hg|Hg_2SO_4$), la 10 mV/s, și prin reciclări succesive în soluție de H_2SO_4 sau în soluție mixtă $H_2SO_4 + x\%\ H_3PO_4$; $x \in (0{,}2 \div 1)$ procente de volum. Prezentînd comparativ comportarea electrozilor de plumb la ciclarea în soluții «pure» de acid sulfuric și fosforic, a rezultat că pelicula anodică, formată în prezența H_3PO_4, este mai afînată și conferă o mai slabă protecție metalului de bază. Bioxidul de plumb produs în prezența adaosurilor de H_3PO_4 se reduce greu la sulfat de plumb și, deci, grătarul pozitiv nu devine izolat de materialul activ. Limita acestui efect este atinsă la o concentrație scăzută de acid fosforic ($\leqslant 0{,}8\%$).

The influence of phosphoric acid addings on some electrodes on which the same reactions take place like during the functioning of the paste electrode of a lead-acid cell is studied by using the method of linear voltametry of low speed. The porous microelectrode was prepared by line scanning of the potential between —2700 and +2100 mV (as against $Hg|H_2SO_4$) at 10 mV/s and by succesive recyclings in solution of H_2SO_4 or mixed solution of $H_2SO_4 + x\%\ H_3PO_4$: $x \in (0.2 \div 1)$, volume percentage. The anodic film formed in the presence of H_3PO_4 is more aerated (loose) and confers a poorer protection to the base metal, a fact which resulted from the comparison made between the behaviour of lead electrodes at cycling in "pure" sulphuric and phosphoric acid solutions. The lead dioxide produced in the presence of H_3PO_4 addings is hard to be reduced to lead sulphate and, in this way, the positive grate does not become isolated from the active material. The limit of this effect is reached at a low concentration of H_3PO_4 ($\leqslant 0.8\%$).

При помощи метода линейной вольтаметрии малой скорости изучалось влияние добавок фосфорной кислоты на микроэлектродах на которых протекают реакции, подобные тем которые имеют место при работе электродов батареи свинец-кислота. Приготовление пористого микроэлектрода осуществлялось линейной последовательной развёрткой потенциала между —2700 и +2100 мВ (по отношению к $Hg|Hg_2SO_4$), при 10 мВ/сек и при последовательной циклизации в растворе H_2SO_4 или в смеси $H_2SO_4 — x\%H_3PO_4$, где $x \in (0{,}2 \div 1)\%$ об. Сравнивая поведение свинцовых электродов при циклизации в «чистых» растворах серной и фосфорной кислот было найдено, что анодная плёнка, образуемая в присутствии H_3PO_4 является более рыхлой и обеспечивает более слабую защиту основного металла. Двуокись свинца, образующаяся в присутствии добавок H_3PO_4 трудно восстанавливается в сернокислый свинец и, следовательно, позитивная решётка не изолируется от активного материала. Предел этого эффекта достигается при низкой концентрации фосфорной кислоты ($\leqslant 0{,}8\%$).

Printre aditivii care îmbunătățesc funcționarea electrodului pozitiv, un loc deosebit îl ocupă acidul fosforic, căruia i se acordă o mare atenție în literatura de specialitate, din ultimii ani [1—6].

Scopul determinărilor l-a constituit stabilirea influenței adaosurilor de H_3PO_4, asupra comportării unor „microelectrozi", obținuți pe plumb sau aliajele sale cu stibiu, în condițiile unor reciclări succesive, la viteze scăzute de baleiaj ale potențialului.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate folosind metoda voltametriei liniare de viteză scăzută (10 mV/s). Electrozii de lucru (0,40 cm^2) au fost din plumb pur sau din următoarele aliaje: Pb — 9,87% Sb și

Prof. dr. ing. SOLOMON STERNBERG, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.
Ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — București.

Pb — 2,63% Sb. Aliajele conţin staniu (0,40%) şi sînt libere de alţi componenţi de aliere; de aceea, diferenţele în comportare între aliaje au fost puse pe seama stibiului.

Contraelectrodul celulei de lucru, descris anterior [7], a fost din sită de platină. Potenţialul a fost baleiat între −2 700 şi +2 100 mV, iar, uneori, din zona degajării hidrogenului (−1500 mV, faţă de Hg/Hg_2SO_4 şi pînă în zona evoluţiei oxigenului (>1 600 mV, faţă de Hg/Hg_2SO_4).

Înregistrarea curbelor potenţial — curent s-a făcut după menţinerea electrozilor, timp de 30 min, la −2 700 mV.

Toate potenţialele au fost înregistrate în raport cu electrodul $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$.

Electroliţii au fost soluţii de acid sulfuric sau soluţii mixte de acid sulfuric — acid fosforic. Temperatura a fost controlată cu ajutorul unui termostat, tip U 15 C.

Instrumentele utilizate în instalaţie au fost: ansamblu potenţiostatic Radelkis, compus din potenţiostat, pilot automat, microampermetru şi un compensator al căderii chimice pe celulă, înregistrator X—Y, tip 620-02.

Rezultate şi discuţii

Cîteva voltamograme tipice ale plumbului pur în soluţii de acid sulfuric, de 7,5 şi 17% sînt prezentate în figura 1. La baleierea anodică, unda corespunzătoare oxidării plumbului la sulfat de plumb (pic *A*) este urmată de oxidarea sulfatului la bioxid de plumb şi degajarea oxigenului. La baleierea inversă a potenţialului, se constată apariţia, mai întîi, a unui pic (*B*), în jurul potenţialului de +900 mV, urmat de altul (picul *C*) la circa +80 mV.

Se consideră apariţia pic-ului (*B*) la potenţialul amintit ca urmare a unei reacţii de oxidare a metalului de bază (Pb), favorizată de schimbarea compoziţiei peliculei formate pe electrod. În această zonă de potenţial, suprafaţa electrodului nu este bine protejată nici de bioxidul de plumb (care a început să se reducă) şi nici de compuşii de Pb^{2+}, care au început să se formeze.

La concentraţii mai mari ale soluţiei de H_2SO_4, pic-ul (*B*) este foarte aplatizat.

Compuşii de Pb^{2+}, formaţi pe suprafaţa electrodului la baleierea potenţialului sub +900 mV, formează o peliculă compactă. Legat de aceasta, se consideră apariţia „umărului" (*C*) la potenţialul menţionat, ca urmare a reducerii unei părţi din bioxidul de plumb format direct pe metal (probabil α-PbO_2), la sulfaţi bazici de plumb. Această reacţie este posibilă datorită *p*H-ului alcalin din interiorul peliculei formate [8—10]. Picul (*D*) reprezintă reducerea β-PbO_2, respectiv, a ionului Pb^{4+}, la Pb^{2+}. Presupunerea că „umărul" (*C*) reprezintă reducerea α-PbO_2, iar picul (*D*), reducerea β-PbO_2 (şi a sulfaţilor bazici) a luat în considerare şi datele prezentate [9, 14], conform cărora curentul de descărcare a formei α-PbO_2 (0,60 mA/cm²) este mai mic decît cel al formei β-PbO_2 (0,75 mA/cm²).

Din figura 1, se remarcă faptul că separarea dintre vîrfurile anodice şi catodice descreşte cu creşterea concentraţiei electrolitului H_2SO_4, deci, reacţia devine mai reversibilă, pe măsura creşterii concentraţiei.

În figura 2, sînt prezentate cîteva voltamograme ale plumbului, în soluţie de acid fosforic (1,05 g/cm³), obţinute prin reciclări succesive (pe curbe este indicat numărul ciclului). Pe curba anodică crescătoare, apare un pic (*F*), în domeniul de potenţial cuprins între −325 şi −250 mV. Picul (*G*), cuprins între +1050 şi +1250 mV, este urmat de degajarea oxigenului. Picul (*F*) corespunde formării fosfatului de plumb. Stratul de fosfat format pe plumbul metalic, la primele cicluri, nu îi conferă protecţie fapt dovedit de valoarea mare a curentului, în zona transpasivă. Reacţiile de oxidare continuă şi se înregistrează apariţia picului (*G*), care corespunde formării unor compuşi de plumb Pb^{4+}.

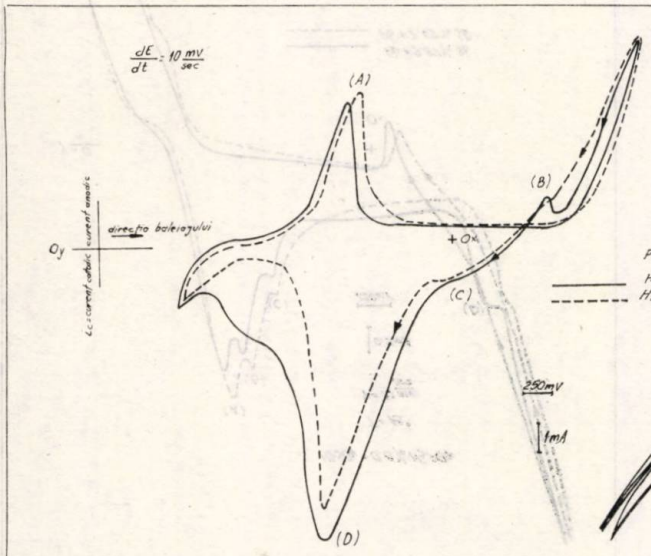


Fig. 1. Voltamograme obţinute pe plumb pur, în soluţii de acid sulfuric de două concentraţii: 7,5 şi 17%.

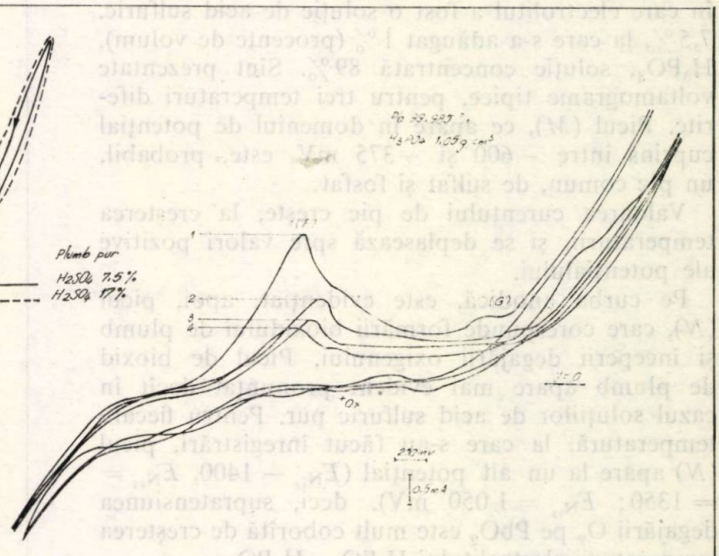


Fig. 2. Voltamograme obţinute pe plumb pur, în soluţii de acid fosforic (1,05 g/cm³). Cifrele de pe curbe reprezintă numărul ciclului.

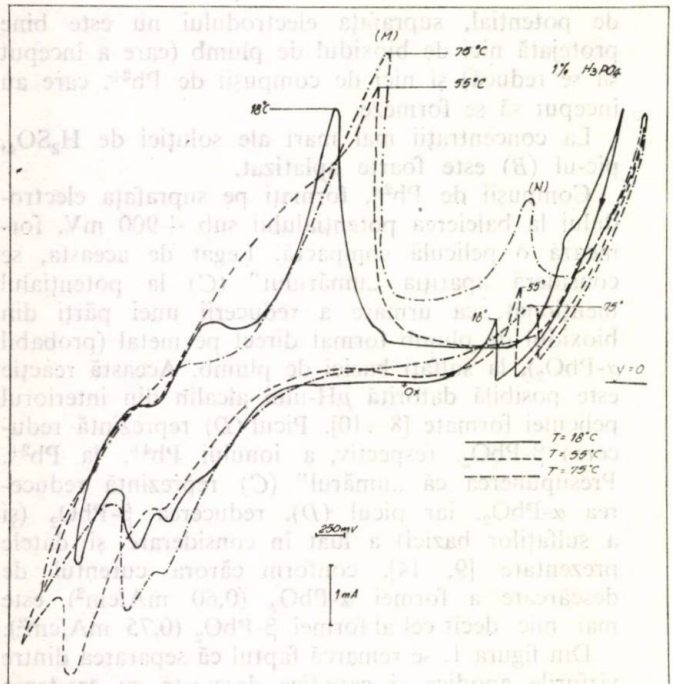


Fig. 3. Voltamograme obținute pe plumb pur, la diferite temperaturi (18; 55 și 75°C), în soluții de $H_2SO_4 + 1\%H_3PO_4$

La repetarea ciclurilor, pelicula formată devine mai compactă, protecția pe care o conferă suprafeței electrodului este mai mare, reacțiile anodice fiind mai puțin intense.

Potențialul de degajare a O_2 pe bioxid de plumb, în cazul ciclării electrozilor în H_3PO_4, se situează în jurul valorii de +1375 mV, pe cînd la folosirea H_2SO_4, această valoare este de circa +1175 mV. Deci, supratensiunea de degajare a O_2 este mai mare în soluții de acid fosforic. Aceasta se confirmă și prin valoarea intensității curentului anodic la potențialul final, care este mai mare în soluția de acid sulfuric ($I_{H_2SO_4} = 6{,}6$ mA; $I_{H_3PO_4} = 4{,}6$ mA).

Figura 3 ilustrează rezultatele unei experiențe, în care electrolitul a fost o soluție de acid sulfuric, 7,5%, la care s-a adăugat 1% (procente de volum), H_3PO_4, soluție concentrată 89%. Sînt prezentate voltamograme tipice, pentru trei temperaturi diferite. Picul (*M*), ce apare în domeniul de potențial cuprins între −600 și −375 mV, este, probabil, un pic comun, de sulfat și fosfat.

Valoarea curentului de pic crește, la creșterea temperaturii, și se deplasează spre valori pozitive ale potențialului.

Pe curba anodică, este evidențiat, apoi, picul (*N*), care corespunde formării bioxidului de plumb și începerii degajării oxigenului. Picul de bioxid de plumb apare mai evident pronunțat decît în cazul soluțiilor de acid sulfuric pur. Pentru fiecare temperatură, la care s-au făcut înregistrări, picul (*N*) apare la un alt potențial ($E_{N_{18}} = -1400$, $E_{N_{55}} = -1350$; $E_{N_{75}} = 1\,050$ mV), deci, supratensiunea degajării O_2 pe PbO_2 este mult coborîtă de creșterea temperaturii electrolitului $H_2SO_4 - H_3PO_4$.

Din figura 2, se remarcă faptul că, pe ramura catodică a voltamogramelor, nu apar picuri. O explicație a acestei comportări poate fi următoarea: din cauza grosimii stratului anodic, care este cu atît mai mică cu cît este mai mare numărul ciclului, la baleierea inversă a potențialului, intensitatea proceselor catodice este foarte mult redusă. Deoarece, totuși, curentul catodic este diferit de zero, procesele catodice decurg, probabil, sub forma unor curenți limită, fără apariția unor picuri.

Și în cazul voltamogramelor din figura 3, pe ramura catodică intensitatea curentului de reducere este mică.

În figura 4, sînt prezentate, comparativ, voltamograme, obținute pe cele două aliaje de plumb cu stibiu utilizate, în soluție de acid sulfuric, cu adaos de H_3PO_4 0,8%.

Parametrii voltamogramelor obținute pentru celelalte adaosuri de acid fosforic sînt prezentate în tabelele 1 și 2. În figura 4, s-au prezentat voltamogramele obținute pentru 0,8% adaos H_3PO_4, din cauză că acest procent de adaos conduce la rezultatele cele mai concludente (tabelele 1 și 2). Valorile medii ale curenților de pic (*A*), (*B*), și (C), obținute pe aliajul Pb +2,63% Sb sînt mai ridicate decît cele corespunzătoare, obținute pe aliajul Pb +9,87% Sb.

În prezența adaosurilor de H_3PO_4, supratensiunea degajării oxigenului pe PbO_2 este mai mare decît în cazul soluțiilor „pure" de H_2SO_4 [11, 12]: pentru aliajul Pb + 2,63% Sb, $E_{O_2(H_2SO_4)} = +1125$ mV, iar, în soluții mixte, $E_{O_2(H_3PO_4)} = 1250$ mV.

Înălțimea picurilor (*A*) — un maxim pentru sulfatul de plumb și (*B*) — maxim pentru fosfatul de plumb este mai mare pentru aliaje cu mai puțin stibiu. Inhibarea procesului anodic, la creșterea concentrației stibiului în aliaj, în soluții mixte de

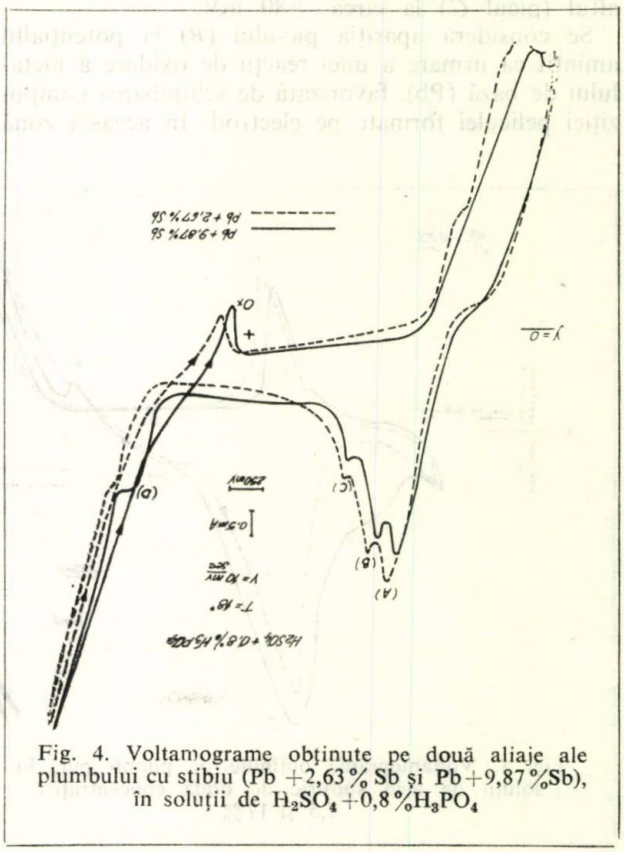


Fig. 4. Voltamograme obținute pe două aliaje ale plumbului cu stibiu (Pb +2,63% Sb și Pb+9,87%Sb), în soluții de $H_2SO_4 + 0{,}8\%H_3PO_4$

Tabelul 1, VARIAȚIA PARAMETRILOR VOLTAMOGRAMELOR OBȚINUTE PE ALIAJUL Pb CU 2,63% Sb, ÎN SOLUȚII DE TIPUL H_2SO_4 (1,05 g/cm³ = 7,5%) + x%H_3PO_4. VITEZA DE BALEIAJ: 10 mV/s

xH_3PO_4, %	Temperatura, °C	I_{PA}, mA	I_{PB}, mA	I_{PC}, mA	I_{PD}, mA	E_{PA}, mV	E_{PB}, mV	E_{PC}, mV	E_{PD}, mV
Soluție H_2SO_4, 1,05 g/cm³	18	2,56	—	0,75	—	— 875	—	—575	—
0,2	18	1,30	2,15	1,05	2,70	— 950	—625	—400	+1 475
	55	5,25	5,25	2,75	—	— 475	—475	—275	—
	75	5,70	5,70	3,75	1,50	— 125	—125	— 50	+ 775
0,5	18	1,55	2,05	1,00	2,75	— 850	—650	—400	+1 425
	55	2,65	2,90	1,75	1,15	— 750	—650	—400	+ 800
	75	5,65	5,65	2,50	—	— 450	—450	—325	—
0,8	18	4,15	3,75	2,50	2,40	—1025	—870	—675	+1 125
	55	4,40	5,15	3,25	1,75	— 950	—875	—650	+ 375
	75	7,35	7,00	5,65	2,90	— 740	—625	—480	+ 950
1,0	18	1,60	3,2	1,45	1,30	—1525	—800	—450	+1 225
	55	4,70	4,3	2,75	—	— 550	—475	—325	—
	75	6,10	5,25	3,70	3,05	— 395	—350	—260	+1 025
Soluție H_3PO_4, 1,05 g/cm³	18	—	2,90	—	—	—	—325	—	+1 200

Tabelul 2, VARIAȚIA PARAMETRILOR VOLTAMOGRAMELOR OBȚINUTE PE ALIAJUL Pb CU 9,87% Sb, ÎN SOLUȚII DE TIPUL H_2SO_4 (1,05 g/cm³) + x%H_3PO_4. VITEZA DE BALEIAJ: 10 mV/s.

Adaos H_3PO_4 %	Temperatura, °C	I_{PA}, mA	I_{PB}, mA	I_{PC}, mA	I_{PD}, mA	E_{PA}, mV	E_{PB}, mV	E_{PC}, mV	E_{PD}, mV
Soluție H_2SO_4, 1,05 g/cm³	18	1,400	—	0,425	—	— 975	—	—650	—
0,2	18	0,125	0,700	0,325	2,575	—1850	—1075	—550	+1 600
	55	pic comun 4,500	(A+B)	2,000	—	pic comun —675	(A+B)	—425	—
	75	pic comun 7,000	(A+B)	4,100	—	pic comun —300	(A+B)	—150	—
0,5	18	0,250	1,375	0,500	1,325	—1750	— 925	—500	+1 425
	55	3,600	3,250	1,850	2,200	—1100	— 950	—725	+1 050
	75	4,350	4,125	2,100	3,225	—1030	— 545	—475	+ 925
0,8	18	2,125	1,825	1,0350	1,350	—1250	—1100	—800	+1 100
	55	4,050	3,800	3,000	2,450	—1075	—1010	—700	+1 050
	75	5,320	4,996	3,250	3,385	—975	— 850	—425	+ 925
1,0	18	1,950	2,375	1,500	1,175	—1375	— 625	—450	+1 300
	55	4,100	2,600	2,250	3,250	— 775	— 575	—375	+1 100
	75	4,350	5,600	2,820	3,780	— 600	— 475	—250	+ 715
Soluție H_3PO_4, 1,05 g/cm³	18	—	3,300	2,600	1,150	—	— 525	—425	+1 025

electrolit, se datorează, probabil, faptului că, în aceste condiții, are loc o îmbunătățire a adeziunii între electrod și pelicula de coroziune (mai precis, substratul format din α-PbO_2), care menține uniformitatea acestei pelicule și mărește coeziunea dintre particulele de PbO_2, care o compun, împiedicînd coroziunea fisurată [13].

Concluzii

1. Din prezentarea comparativă a comportării electrozilor de plumb pur, la ciclarea în soluții „pure" de acid sulfuric și fosforic, a rezultat că pelicula anodică, formată în prezența H_3PO_4, este mai afînată și conferă o mai slabă protecție metalului de bază. În H_3PO_4 „pur", se formează, la primul ciclu, un strat mai gros, foarte poros, nepasivant.

2. Supratensiunea degajării O_2, pe PbO_2, este mai ridicată cu circa +275 mV, în cazul utilizării unui electrolit H_3PO_4.

3. Creșterea temperaturii soluției mixte $H_2SO_4-H_3PO_4$ produce o intensificare a proceselor anodice desfășurate pe suprafața electrodului de plumb pur și coborîrea supratensiunii formării PbO_2.

4. Elementul de aliere, stibiul, reacționează la potențiale mult sub potențialul reversibil $PbO_2 \rightleftharpoons PbSO_4$, astfel încît elementul poate fi epuizat din zonele de reacție, înainte de atingerea supratensiunilor de formare a PbO_2.

5. La folosirea soluțiilor mixte $H_2SO_4-H_3PO_4$, efectul favorabil maxim este atins pentru un procent de adaos H_3PO_4, de 0,8%.

Bibliografie

1. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc., **126**, nr. 3, 1979, p. 360.
2. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc. **126**, nr. 11, 1979, p. 1848.
3. DASOIAN, M. A. și AGUF, I. A., Sovremennaia teoria svințovogo acumuliatora, Ed. Energia, Leningrad, 1975, p. 139.
4. STERNBERG, S., MATEESCU, A. G., DOBOȘ, C. și COMĂNESCU, E., Rev. Chim. **34**, nr. 8, 1983, p. 732.
5. MATEESCU, A. G., Rev. Chim. **34**, nr. 5, 1983, p. 418.
6. MATEESCU, A. G., DOBOȘ, C. și COMĂNESCU, E., Rev. Chim. **32**, nr. 2, 1981, p. 185.
7. MATEESCU, A. G. și MARINESCU, L., Rev. Chim., **32**, nr, 7, 1981. p. 688.
8. PAVLOV, D., Electrochim. Acta, **13**, 1968, p. 2051.
9. MATEESCU, A. G. și STERNBERG, S., Rev. Chim., **33**, nr. 3, 1982, p. 243.
10. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc. **126**, nr. 7, 1977, p. 168.
11. SHARPE, F. T., J. Electrochem. Soc. **126**, nr. 7, 1977, p. 168.
12. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., APĂTEANU, L. și MATEESCU, A. G., Rev. Chim. **35**, nr. 6, 1983, p. 583.
13. BULLOCK, R. K., și McCLELLAND, D. H., J. Electrochem. Soc. **124**, 1977, p. 1478.
14. NESS, P., Electrochim. Acta, **12**, 1967, p. 161.

Intrat în redacție: 22. XII. 1983

recenzii

V. BALEK și J. TÖLGYESSY: Emanation Thermal Analysis and Other Radiometric Emanation Methods. **Analiza termică de emanație și alte metode de emanație radiometrice.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1984, 300 pag.

Cu un titlu destul de insolit la prima vedere, monografia (prima de acest gen în literatura de specialitate) vine să umple un gol resimțit în rîndurile materialelor ce se referă la acest subiect. În volum prin analiză termică de emanație (ATE) se înțelege metoda cu ajutorul căreia se obțin informații despre corpul solid și modificările sale, pe baza măsurării unui gaz inert, degajat din acesta, la diferite temperaturi. De asemenea, denumirea de metode de emanație radiometrice este folosită pentru a desemna grupul de metode bazate pe măsurarea gazelor radioactive inerte, degajate din solide. Analiza emanometrică este metoda radioanalitică de determinare a radonului, radiului, toriului, actiniului și a altor radioelemente naturale, bazată pe măsurarea radioactivității gazelor inerte.

Cartea este structurată pe opt capitole, care conțin atît părți privind principiile de bază ale metodei și evoluția sa istorică, cît și aspecte teoretice și experimentale.

Metodele de emanație radiometrice sînt folosite, din ce în ce mai mult, în cercetarea fundamentală, precum și la soluționarea unor probleme practice, de tehnologie chimică, metalurgie fizică, fabricarea materialelor plastice, a medicamentelor. Sînt aplicate, de asemenea, în tehnologiile nucleare și în chimia cosmosului cercetările privind calitatea mediului înconjurător. Creșterea recentă a interesului pentru metodele cu emanație radiometrice se datorește versatilității și senzitivității sale, în comparație cu alte metode fizice și chimice.

Analiza termică de emanație este aplicată din ce în ce mai mult, la cercetarea și caracterizarea solidelor, în special pentru caracterizarea pulberilor, a gelurilor, a sticlei și a solidelor cristaline. Cu ajutorul ATE, este posibilă evaluarea stării active a solidelor și gradul lor de ordonare locală. Studiul sistemelor multicomponente prin ATE este avantajos, în mod special, în cazul solidelor amorfe sau slab cristaline, față de utilizarea metodelor comune, cum ar fi razele X, care nu dau rezultate satisfăcătoare. Posibilitatea de a determina, în mod continuu, felul cum variază aria suprafeței unui solid și variațiile ce au loc în structura sa, a condus la utilizarea ATE la studiul cineticii de sinterizare și a fenomenelor conexe. S-a putut aplica ATE, cu succes, la studiul comportării imediate a materialelor, în timpul tratamentelor pe care le suferă în cadrul anumitor tehnologii. Caracterizarea produșilor intermediari se poate face în același mod. Pe această cale, ATE devine un instrument utilizat la controlul operativ al proceselor industriale. Toate acestea au condus la studiul obținerii feritelor din oxizii inițiali, sub forma de pudre, și la prepararea combustibililor nucleari ceramici, prin tratarea lor la anumite temperaturi și în atmosfera necesară. Metodele de emanație radiometrice pot fi utilizate la determinarea poluanților toxici, din atmosferă, din lichide, din sol și alte materiale biologice.

Cele opt capitole ale monografiei se referă și la marcarea probelor, degajarea gazelor inerte din solide, măsurarea gazelor degajate, diverse aplicații ale ATE, aplicații în chimia analitică și aplicațiile tehnice.

Cartea va găsi un larg cerc de cititori, în rîndul specialiștilor, avînd în vedere materialul inedit și deosebit de interesant pe care îl conține.

D. I. MARCHIDAN

SAVEL MATACHE

Termolabilitatea substanțelor

VI. Evaluarea efectului de amplificare a procesului de autodegradare termică în fierbătoare, umpluturi, talere și dispozitive de contact lichid — vapori

C.Z.: 541.12

Se prezintă un mod de evaluare cantitativă a distrucției termice în elementele componente ale aparatelor de rectificare : fierbătoare, talere, umpluturi, dispozitive mecanice de contactare lichid-vapori. Ecuațiile propuse permit calculul efectului de degradare termică, provocat de construcția specifică a aparatelor de distilare-rectificare, în condiții unitare comparabile, indiferent de natura concretă a substanței supusă operației de distilare. Analiza funcționării echipamentelor cunoscute, utilizînd modul de calcul propus, relevă un aspect inedit, legat de ponderea diferită a factorilor care influențează distrucția termică. Se demonstrează cantitativ că influența căderii de presiune, pe umpluturi sau talere, este nesemnificativă față de influența duratei de staționare a produsului lichid în elementele funcționale respective.

A way of quantitatively evaluating the thermal degradation in the area of the rectification units (boilers, trays, packings, mechanical devices of liquid-vapour contact) is presented. The proposed equations allow the calculation of the thermal degradation effect, determinated by the specific construction of the distillation-rectification units, in comparable unitary conditions, irrespective of the nature of the distillated substances. Using the proposed mode of calculation, the analysis of the functioning of known devices reveals a wholly new aspect related to the different importance of the factors controlling thermal degradation. It is quantitatively demonstrated that the influence of the pressure drop on packing and trays is insignificant comparatively with the residence time of liquid product in the respective functional areas.

Предлогается способ количественной оценки термической диструкции по составляющим элементам ректификационных аппаратов : кипятели, тарелки, насадки, механические контактивные устройства в системе жидкость-пар. Предлагаемые уравнении позволяют расчёт эффекта термического разложения вызваного специфической конструкцией разгоночно-ректификационных аппаратов в единых сопоставленных условиях безразлично от конкретной природы подвержённого операции перегонки вещества. Анализ функционирования известных снаряжений принимая предложеный метод расчёта выявлят необычный аспект связаный с различным увесовением факторов влияющих на термическую диструкцию. Демонстрируется в количественном смысле влияние падения напора на насадках и тарелках которое малозначительно сравнительно с влиянием времени пребывания жидкого продукта всоответственных функциональны составляющих оборудование элементах.

Nivelul, la care se poate ajunge în purificarea avansată a unui produs, este determinat de capacitatea de separare a echipamentului de rectificare.

Mărirea capacității de separare, la proiectarea unui echipament de rectificare, este legată, în primul rînd, de creșterea înălțimii umpluturii sau a numărului de unități fizice de contactare vapori—lichid.

Fiecare zonă nouă de umplutură sau element de contactare vapori — lichid induce, la funcționarea în regim staționar, creșterea presiunii în fierbătorul echipamentului de rectificare și pe talerele inferioare ale acestuia și, ca urmare, mărirea temperaturii la care are loc transformarea de fază lichid — vapori în fierbător și transferul de masă pe talerele inferioare.

Creșterea temperaturii duce la mărirea vitezei de degradare termică, în aceste elemente funcționale.

Într-o notă anterioară [7], s-a arătat că fiecare element funcțional, pentru realizarea transferului de masă*, contribuie la procesul general de degradare a produsului termolabil, în echipament, cu valori specifice, corespunzătoare duratelor de staționare caracteristice.

Cu alte cuvinte, fiecare element funcțional pentru realizarea transferului de masă, din coloanele de rectificare, contribuie la procesul general de degradare a produsului termolabil prin:

— desfășurarea procesului de autodegradare termică în „zestrea de lichid" proprie elementului funcțional, în timpul de staționare caracteristic acestuia;

Dr. ing. SAVEL MATACHE, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvinești.

* Umpluturi, talere, dispozitive mecanice.

Tabelul 1

EVALUAREA EFECTULUI DE AMPLIFICARE A PROCESULUI DE AUTODEGRADARE TERMICĂ A PRODUSELOR TERMOLABILE ÎN FIERBĂTOARE, DETERMINAT DE CREȘTEREA NUMĂRULUI DE TALERE TEORETICE.

Nr. crt.	Denumirea sistemului de contactare gaz-lichid	Factor de amplificare a procesului de degradare termică în fierbător, n (u.e.r).				
		1 T.T.	10 T.T.	25 T.T.	50 T.T.	100 T.T.
1	Taler cu clopot	2,06	2,22	2,48	2,92	3,81
2	Taler Uniflux	2,14	2,99	4,45	7,00	12,67
3	Taler cu supape	2,06	2,20	2,45	2,85	3,67
4	Taler cu site în deversor	2,07	2,34	2,78	3,53	5,06
5	Taler cu site ondulate	2,05	2,13	2,26	2,47	2,90
6	Taler cu site plate	2,05	2,15	2,32	2,59	3,14
7	Taler jet	2,05	2,12	2,22	2,41	2,77
8	Taler placă înclinat cu umplutură sită tip Dobrovolski	2,06	2,24	2,54	3,03	4,04
9	Umplutură Dixon	2,11	2,72	3,76	5,56	9,42
10	Umplutură inele, Pall ø 50	2	—	—	—	—
11	Umplutură Sulzer Bx Packing	2,04	2,05	2,06	2,08	2,11
12	Umplutură Stoneware Raschig, ø 25 mm	2,04	2,07	2,10	2,16	2,27
13	Umplutură Stedman	2,04	2,05	2,06	2,07	2,09
14	Taler Glitsch	2,05	2,17	2,36	2,68	3,33
15	Umplutură spirale din sticlă	2,05	2,08	2,13	2,22	2,39
16	Umplutură Spray pack	2,05	2,13	2,27	2,51	2,97
17	Coloană de rectificare tip Nicolaev	2,07	2,45	3,10	4,21	6,52
18	Coloană de rectificare policilindrică Golubev Olevski	2,02	2,03	2,04	2,06	2,09
19	Aparat de rectificare Podbielniak	2,02	2,03	2,04	2,05	2,07
20	Coloană de rectificare Daniell — Pangan	2,02	2,03	2,04	2,06	2,10
21	Coloană de rectificare rotativă cu panglică elicoidală	2,02	2,03	2,03	2,03	2,04
22	Coloană de rectificare cu panglică	2,02	2,03	2,03	2,05	2,07
23	Coloană cu rotor cu ștergere	2,02	2,04	2,05	2,08	2,14
24	Coloană de rectificare cu cilindru rotativ interior	2,02	2,03	2,03	2,013	2,025
25	Coloană de rectificare Safin	2,08	2,57	3,41	4,84	7,80
26	Coloană tip Kirschbaum Stora	2,06	2,37	2,89	3,70	5,58
27	Coloană de rectificare cu rotor spiral tip GIAP	2,05	2,30	2,71	3,41	4,84
28	Coloană de rectificare tip Luwa	2,03	2,49	2,79	2,131	2,234
29	Rectificator cu perii tip Perry	2,028	2,029	2,030	2,033	2,037

Tabelul 2

EFECTUL DE DISTRUCȚIE TERMICĂ, ÎN ELEMENTE FUNCȚIONALE TIP TALER, DE DIFERITE TIPURI

Nr. crt.	Tipul sistemului de contactare vapori–lichid (taler umpluturi, dispozitiv, m)	Durata de staționare caracteristică pentru 1 T.T. sau 2 E.T.T.	Concentrația substanței etalon după consumarea timpului	Pierderea de substanțe-etalon în taler, după consumarea duratei de staționare, μmol n (u.e.r.)
1	Taler Uniflux	241	0,999 897	102
2	Taler cu supape	182	0,999 927	73
3	Taler cu site și deversor	110	0,999 955	45
4	Taler cu clopote	97	0,999 960	39
5	Taler jet	88	0,999 965	35
6	Sită plată fără deversor	46	0,999 981	18
7	Taler cu site ondulate	33	0,999 987	13

— influențarea condițiilor de fierbere în elementele funcționale inferioare*.

În această lucrare se propune un mod de calcul pentru determinarea cantitativă a rezultatului influenței condițiilor de fierbere, respectiv de evaluare a efectului de amplificare a procesului de autodegradare termică.

Fiecare element funcțional de realizare a transferului de masă este caracterizat de o anumită valoare a căderii de presiune dinamice, care apare, în regim staționar, la curgerea vaporilor prin aparat, ΔP_{IIETT}.

Pentru evaluarea efectului de amplificare a efectului de autodegradare termică în diferite elemente funcționale ale coloanelor de rectificare, de diferite tipuri constructive, se utilizează aceeași metodă, a urmăririi comportării substanței-etalon, definită în [1, 2, 6].

Dacă, în condițiile de fierbere, la presiune normală — 740 mm Hg — substanța-etalon se degradează în blaz cu viteza de 1 μmol/s, corespunzător la 1 u.e.r.,** în condițiile creșterii temperaturii de fierbere, degradarea corespunde unui număr mărit de u.e.r. n, care reprezintă chiar factorul de amplificare a efectului de distrucție termică

Numărul de u.e.r. crescut, datorită noilor condiții de fierbere, la presiune mai mare, reprezintă chiar factorul de amplificare a activității distructive a blazului unei coloane de rectificare, sau a talerelor inferioare, prin introducerea și mărirea numărului de talere de separare, în zona inferioară a aparatului.

Substanța-etalon, prin definiție, are, în condiții normale, temperatura de fierbere $T_f = 100°C$ și se degradează termic, cu o viteză de $\frac{dc}{d\tau}$ conform ecuației:

$$\frac{dc}{d\tau} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c^m \qquad (1)$$

* În amonte față de elementul considerat, raportîndu-se la sensul de curgere a vaporilor în coloana de rectificare.

** u.e.r. — unitate echivalentă de reacție

unde:

$k_0 = 0{,}05152416$;
$E = 5\,000$ cal/mol;
$m = 1$

Variația presiunii de vapori a substanței-etalon respectă ecuația lui Antoine:

$$\ln p = A - \frac{B}{t + C} \qquad (2)$$

în care:

p este presiunea, mm Hg;
$A = 11{,}321$;
$B = 1\,500$;
$C = 220$.

Prin definiție, substanța-etalon, la presiunea normală și temperatura de fierbere, se descompune cu viteza de 1 μmol/s. Se notează cu ΔP_{TT} căderea de presiune în regim staționar, pe o înălțime a umpluturii sau pentru un număr de unități fizice de contactare gaz-lichid, corespunzătoare unui taler teoretic (1 T.T.). în regim optim de încărcare.

Creșterea de temperatură în blaz, după adăugarea unui taler teoretic (1 T.T.), va fi dată de relația:

$$t = \frac{B}{A + \ln (760 + \Delta P_{TT})} - C \qquad (3)$$

Introducînd valoarea lui t în ecuația (1), rezultă:

$$\frac{dc}{c} = \tau \cdot k_0 \cdot \text{Exp} \cdot \left[\frac{-E}{R\left(373 \dfrac{B}{A - \ln (760 + \Delta P)} - C \right)} \right] \qquad (4)$$

Ecuația (4), integrată în domeniul $(0, \tau)$, la care $c(0) = 1$, duce la expresia:

$$c(\tau, \Delta p) = \text{Exp} \cdot \left\{ -k_0 \cdot \text{Exp} \cdot \left[\frac{-E}{R\left(373 + \dfrac{B}{A - \ln (760 + \Delta p)} - C \right)} \right] \right\} \qquad (5)$$

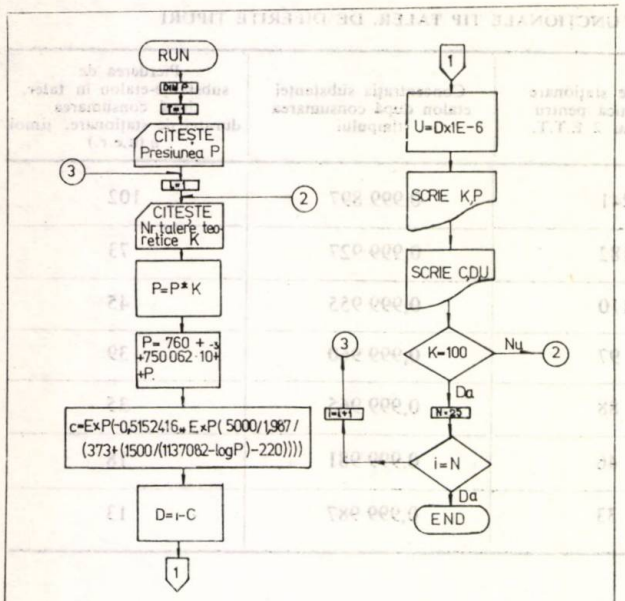


Fig. 1. Organigrama de calcul a numărului de u.e.r.

Prin definiție, numărul de u.e.r. este dat de relația:

$$n(\tau, \Delta p) = \{1 - c(\tau, \Delta p)\}\, 10^{-6} \qquad (6)$$

Pentru un aparat care are k talere teoretice, în relația (4), se înlocuiește Δp cu $\sum_{i=1}^{K} P_i$, iar cazul particular cînd:

$$\Delta P_1 = \Delta P_2 = \Delta P_3 \ldots \Delta P_k$$

poate fi rezolvat introducînd în ecuația (5), în locul mărimii ΔP, mărimea $K\Delta P$, obținîndu-se:

$$n(\tau, \Delta P) = 1 - \mathrm{Exp} \cdot \left\{ -k_0 \tau\, \mathrm{Exp} \cdot \left[\frac{-E}{R\left(373 + \frac{B}{A - \ln(760 + K\Delta P)} - C\right)} \right] \right\} 10^{-6} \qquad (7)$$

unde: $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$

În figura 1, este prezentată organigrama de calcul pentru determinarea numărului de u.e.r., conform relației.

În tabelul 1, se dau rezultatele aplicării relației (7) la diferite tipuri de elemente funcționale, pentru realizarea transferului de masă, folosite în echipamente de rectificare.

În tabelul 2 se prezintă valorile efectului de distrucție termică, în elemente funcționale tip taler, de diferite tipuri.

Din examinarea rezultatelor investigării diferitelor tipuri de sisteme de contactare vapori—lichid, utilizate în rectificarea produșilor termolabili, trecute în tabelele 1 și 2, rezultă următoarea concluzie:

Aportul fiecărui element funcțional la amplificarea efectului de autodegradare termică este mult mai important prin reținerea de lichid în regim staționar, specifică acestuia, decît prin căderea de presiune, introdusă de acesta în aparat.

Astfel, 1 taler cu clopote influențează cu 39 u.e.r. prin „hold-up" și doar cu 2 u.e.r., prin căderea de presiune pe care o introduce.

Dacă se realizează o coloană cu 10 talere teoretice, acestea influențează cu 390 u.e.r., datorită „hold-up-ului" propriu, și doar cu 2,2 u.e.r., datorită căderii de presiune.

Se poate trage concluzia că este mult mai important, pentru cercetătorii de echipamente de rectificare să conceapă elemente funcționale cu reținere de lichid minimă, decît să încerce realizarea unor căderi de presiune mici.

Apare verosimilă ideea de a se încerca, în viitor, realizarea unor talere de contact vapori—lichid cu căderi de presiune relativ mari, dar cu zestre de lichid minimă.

Interesante, în acest sens, devin cercetările lui Maliusov de realizare a coloanelor cu curgere peliculară, în echicurent, la viteze mari ale vaporilor [8].

De asemenea, tehnica distilării și rectificării în prezență de inert pare a căpăta o importanță deosebită.

Utilizarea energiei cinetice a inertului pentru realizarea transferului de masă și intensificarea procesului, în sensul reducerii conținutului de lichid reținut în elementul funcțional, corespunzător 1 T.T., apare ca o posibilitate deosebit de atractivă.

De asemenea, este deosebit de important ca, la rectificarea substanțelor termolabile, fierbătoarele să fie selectate din elementele funcționale, pentru realizarea transferului termic cu un număr cît mai mic de u.e.r.

Concluzii

În lucrare, se propune un mod de calcul și o relație de determinare cantitativă a amplificării procesului de distrucție termică, în blazele coloanelor de rectificare și în „zestrea de lichid", din talerele de contact lichid — vapori sau de pe umpluturi.

Amplificarea procesului de distrucție este determinată de creșterea presiunii dinamice, rezultată ca efect al curgerii vaporilor prin coloana de rectificare.

Din analiză, rezultă un aspect inedit, legat de ponderea diferită a factorilor care influențează distrucția în blaz — căderea de presiune specifică și durata de staționare a lichidului.

Se demonstrează, cantitativ, că influența căderii de presiune pe umplutură sau pe taler este nesemnificativă, față de influența duratei de staționare a lichidului în fierbătoare sau în taler și umpluturi.

Bibliografie

1. MATACHE, S., Purificarea avansată a substanțelor termolabile prin rectificare. Teză de doctorat. Institutul Politehnic-București, 1982.
2. MATACHE, S., Evaluarea cantitativă a proprietății de termolabilitate a substanțelor. Al II-lea Congres Național de Chimie, București 1981.
3. MATACHE, S., Rev. Chim., 34, nr. 10, 1983, p. 905.
4. MATACHE, S., CORDUNEANU, D. și BORDIANU, A., Rev. Chim. 34, nr. 11, 1983, p. 1010.
5. MATACHE, S. și CORDUNEANU, S.: Rev. Chim., 34, nr. 12, 1983, p. 1089.
6. MATACHE, S. Rev. Chim., 35, nr. 2, 1984, p. 132.
7. MATACHE, S., Rev. Chim., 35, nr. 4, 1984, p. 324.
8. MALIUSOV, V. A., JAMARONKOV, N. M., MALOFEEV, N. A. și ROMEIKOV, R. N., Him. prom., nr. 7, 1962, p. 519.

Intrat în redacție: 10.II.1984.

ALEXANDRU NICOARĂ
GHEORGHE C. SUCIU

Modelarea camerelor de radiație ale cuptoarelor tubulare

C.Z.: 66. 041. 55

Sînt trecute în revistă principalele metode de calcul al secției de radiație a cuptoarelor tubulare din industria chimică, petrochimică și petrolieră, utilizate pînă în prezent. Se evidențiază aspectele inginerești legate de dimensionarea camerelor de radiație de diverse geometrii, care cer tratament diferențiat, în funcție de exactitatea cerută în prevederea performanței și a distribuției fluxului termic specific.

The main calculation methods for the radiation section of the tubular furnaces in the chemical, petrochemical and crude industries used up to the present are reviewed. The engineering aspects related to the sizing of the radiation chambers having various shapes which need a differentiated treatment are rendered evident, function of the precision required in forecasting their performance and distribution of the specific thermal stream.

Делается обзор главных методов расчета радиационной части применяемых в химической, нефтехимической и нефтяной промышленности трубчатых печей. Выявляются инженерные аспекты расчета габаритов радиационных камер различной геометрии, требующих дифференцированной трактовки в зависимости от требуемой точности в предусматривании достижения и распределения удельного термического потока.

Mai mult de 80% din energia consumată în prezent în industrie se produce prin arderea combustibililor în cuptoare. Aceasta este rațiunea pentru care numeroase instituții specializate, grupuri și cercetători individuali au încercat să stabilească relații de modelare cît mai strînsă a cuptoarelor, în general, și a camerelor de radiație, în special.

Stabilirea modelelor matematice de dimensionare a incintei de radiație a acestor cuptoare este îngreuiată, în principal, de:

— transmisia simultană de căldură de la gaze, prin radiație și prin convecție;

— schimbul de căldură complex între flacără și ecran, în prezența pereților refractari;

— evoluția tridimensională a temperaturii gazelor în camera de ardere;

— configurația geometrică variată;

— dificultățile specifice care apar la schimbarea de scară.

Principala problemă în modelare constă în stabilirea temperaturilor celor trei medii (gaze, ecran, pereți) care concură la schimbul de căldură, în diverse puncte din incintă, valorile lor depinzînd de: emisivitatea mediilor, unghiul (factorul) de vedere reciprocă, profilele de curgere a gazelor de ardere și desfășurarea reacțiilor de combustie.

Unghiurile de vedere au fost calculate analitic pentru diverse forme ale corpului gazos care radiază către un solid [7, 8, 30] și pentru diferite configurații geometrice ale camerei [5, 8, 31], astfel încît, pentru o incintă caracterizată geometric, acești factori pot fi stabiliți cu exactitate mulțumitoare.

Dacă stabilirea emisivității ecranului și pereților nu prezintă dificultăți deosebite, specificarea emisivității gazelor ridică probleme, valoarea ei depinzînd de compoziție, temperatură și relații geometrice [8, 14], primele două, la rîndul lor, fiind în funcție de desfășurarea reacțiilor de combustie și de profilele de curgere a gazelor.

Profilele de curgere sînt determinate de geometria incintei și a injectorului, de condițiile hidrodinamice impuse de injector și de variația temperaturii în direcția radială și axială.

Reacțiile de ardere depind de viteza de reacție, de temperatura gazelor, de amestecarea oxigenului cu combustibilul, condiționată de curgerea în jetul principal și în spațiul adiacent acestuia.

Evident, o combustie completă, realizată cu o viteză mare de ardere, crește temperatura gazelor și favorizează transferul unei cantități de căldură mai mari pe unitatea de suprafață a tuburilor, expusă radiației.

Asigurarea unei amestecări rapide și complete cere operarea injectorului la valori ridicate ale vitezelor combustibilului și aerului, ducînd la impulsuri care provoacă recirculări, cu atît mai extinse, cu cît aceste impulsuri sînt mai ridicate.

Recircularea are ca efect alungirea flăcării și, prin urmare, extinderea axială a degajării de căldură, cu

Dr. ing. ALEXANDRU NICOARĂ, și prof. dr. GHEORGHE C. SUCIU
Institutul de Petrol și Gaze-Ploiești.

consecința tendinței de egalizare a temperaturii gazelor de ardere și, deci, a reducerii efectului radiației și a majorării celui al convecției.

După cum se poate observa, concură factori complecși, cu efecte simultane și succesive, unele dintre ele fiind contrare. Din această cauză, perspectivele pentru modelarea fundamentală care ar permite prevederea performanțelor unei incinte la modificări de proiectare și, în particular, la cele ale variabilelor de operare sînt reduse.

S-a încercat soluționarea problemei prin experimentări strîns controlate, efectuate la cald, la o scară reală sau apropiată de realitate, pe baza cărora s-au stabilit modele care pot fi grupate în trei categorii:

— modele semiempirice, simple;

— modele bazate pe curgerea cu amestecare perfectă a gazelor;

— metode zonale.

Metodele semiempirice stabilite de Willson, Lobo, Hottel [24] și McCarthy [25] prin testări ale cuptoarelor din exploatare au fost satisfăcătoare pînă în deceniul al III-lea și acceptabile pentru acuratețea care era cerută în prevederea fracției de căldură absorbită de ecranul din camera de ardere.

În cele ce urmează se va face o trecere în revistă a principalelor metode de dimensionare aplicate în ultimul timp, reliefîndu-se aspectele importante din punct de vedere ingineresc.

1. Metode de dimensionare bazate pe modelul de curgere cu amestecare perfectă

Aceste metode au la bază modele de curgere simple, de tipul curgerii cu amestecare perfectă, cărora le corespund cîmpuri de temperatură a gazelor mult simplificate [6, 9, 11, 12, 29], constînd din admiterea unei temperaturi uniforme în întreaga incintă și, eventual, luarea în considerare a unei diferențe [8, 9, 35] între temperatura reprezentativă pentru transferul de căldură și cea de ieșire a gazelor din incinta de radiație.

În stabilirea modelelor matematice se ține seamă de faptul că transmisia căldurii la tuburile din camera de ardere are loc prin radiație de la gaze și de la pereți și prin convecție.

Bilanțul de căldură, în acest caz, este reprezentat de o ecuație integro-diferențială, a cărei soluționare impune unele simplificări, dintre care cele mai importante admit că:

— arderea este instantanee, desfășurîndu-se imediat la ieșirea combustibilului din injector;

— curgerea are loc cu amestecare perfectă și, ca urmare, fiecare mărime caracteristică a gazului (temperatură, concentrație etc.) are aceeași valoare, în oricare punct al incintei;

— temperaturile ecranului și, respectiv, a peretelui incintei au fiecare o valoare proprie, uniformă, în întreaga cameră;

— gazele de ardere se comportă ca un corp cenușiu, al cărui coeficient de emisie este uniform în întreaga cameră, el depinzînd de temperatură, de compoziție, de presiunea parțială a componenților radianți și de o lungime caracteristică de radiație; tuburile și pereții sînt, de asemenea, considerate corpuri cenușii, avînd proprietăți radiante dependente de natura și temperatura lor;

— în totalitatea ei, suprafața tuburilor este văzută de gaze sub un același unghi, în oricare punct al ei (același considerent fiind aplicat și vizibilității reciproce dintre gaze și perete).

Pentru dimensionarea camerei de radiație cu amestecare perfectă, Hottel, Lobo și Evans [19, 35] și Belokoni [2] apelează la ecuația de bilanț termic pe secția de radiație:

$$BH_i = Q_r + Bg_{ga}c_m(T_p - T_0) \qquad (1)$$

și exprimă cantitatea de căldură preluată de tuburi ca sumă a contribuțiilor radiației și convecției:

$$Q_r = A_{ee}F_{egz}\cdot\sigma\left(T_p^4 - T_e^4\right) + k_c A_r(T_p - T_e) \qquad (2)$$

Deși au aceeași bază (simplificările și relațiile menționate), metodele enumerate conțin diferențe notabile în calculul coeficientului de emisie al gazelor de ardere, la stabilirea factorilor de vedere dintre cele trei medii și la calculul coeficientului de transfer de căldură prin convecție.

După Lobo și Evans, introducînd $k_c = 10$ kcal/ /m²hK în ecuația (2), simplificare bazată pe contribuția mai redusă a convecției față de cea a radiației, și efectuînd o serie de transformări prezentate în [33] se ajunge la forma:

$$t_t = \frac{k_r\cdot s/d}{\pi}\cdot\frac{1}{1{,}11 + \dfrac{1-e_g}{e_g}\,\psi}\cdot \left[\sigma\left(T_p^4 - T_e^4\right) + 34(T_p - T_e)\right] \qquad (3)$$

Transformări similare [33] permit scrierea ecuației lui Belokoni sub forma:

$$t_t = \frac{k_r\cdot s/d}{\pi}\cdot\frac{0{,}9 + 0{,}1\cdot e_g}{\varphi(T)}\cdot \frac{\sigma}{1{,}11 + \dfrac{1-e_g}{e_g}\,\psi}\left(T_p^4 - T_p^4\right) + 1{,}8(T_p - T_e)^{5/4} \qquad (4)$$

O comparație a celor două relații este efectuată în [33]. Analogia celor două ecuații arată că între ele nu există o diferență de principiu; pentru o aceeași sarcină termică, aplicarea relației Belokoni la cuptoare uzuale duce la incinte de ardere avînd dimensiuni de 6—14% mai mari decît cele ce s-ar obține aplicînd relația Lobo-Evans.

Este de menționat că prin introducerea în relație a termenului:

$$\varphi(T) = \left(T_p^4 - T_e^4\right)/\left(T_g^4 - T_e^4\right)$$

Belokoni încearcă corectarea modelului cu amestecare perfectă, prin luarea în considerare atît a temperaturii gazelor la prag, T_p, cît și a temperaturii gazelor, T_g. Nu se indică, însă, o metodă adecvată de calcul al lui T_g, care să permită dimensionarea mai exactă a cuptoarelor mai noi.

Abaterea de la amestecarea perfectă a fost luată în considerare și tratată într-o serie de lucrări [9, 10, 18]. Între altele, ea este evidențiată prin introducerea în modelul matematic a unei diferențe δ între temperatura T_g, reprezentativă pentru transferul de căldură

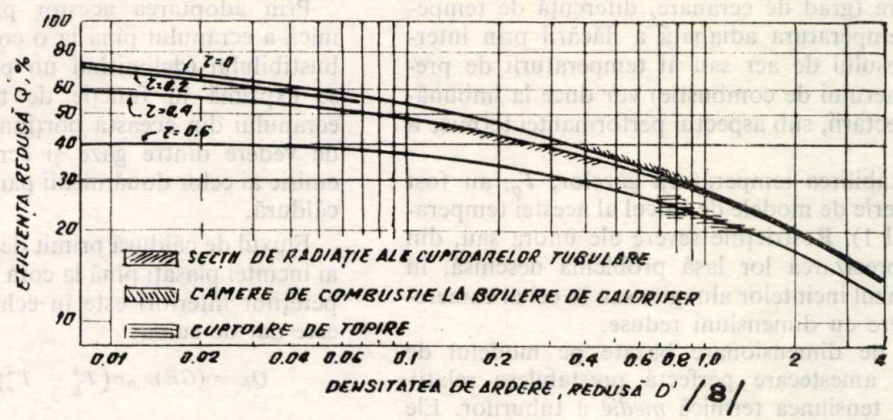


Fig. 1

din secția de radiație, și temperatura T_p, cu care gazele părăsesc incinta ($\delta = T_g - T_p$).

Ținînd seamă de ambele mecanisme de transfer al căldurii, exprimînd termenul aferent convecției în T^4 și neluînd în considerare disociația gazelor în flacără, se obține [8]:

$$\frac{Q_r}{\left[(GE)_R + A_r k_c/4\sigma T_{g,1}^3\right]\sigma T_{ad}^3(T_{ad} - T_0)} + \frac{T_e^4}{T_{ad}^4} = \left[1 + \frac{\delta}{T_{ad}} - \frac{Q_r}{BH_i} \cdot \frac{T_{ad} - T_0}{T_{ad}}\right]^4 \quad (5)$$

Ecuația (5) indică performanța termică a camerei de radiație, în funcție de parametrii de operare ai camerei și de geometria ei. Această ecuație poate fi exprimată mai simplu apelîndu-se la o serie de grupuri nedimensionale. În acest sens se definesc [9]:

$\frac{Q_r}{BH_i} \cdot \frac{T_{ad} - T_0}{T_{ad}} = Q'$ = randamentul termic redus al camerei de radiație;

$\frac{BH_i}{\left[(GE)_R + A_r\sigma k_c/4\sigma T_{g,1}^3\right]\sigma T_{ad}^3(T_{ad} - T_0)} = D'$ densitatea de ardere redusă (reprezentînd raportul dintre căldura dezvoltată prin ardere și căldura maximă care ar putea fi preluată de ecran, în ipoteza că în cameră s-ar obține temperatura adiabată, T_{ad});

$$T_e/T_{ad} = \theta \text{ și } \delta/T_{ad} = \delta'$$

Exprimată prin termenii definiți, ecuația (5) devine:

$$Q'D' + \theta^4 = (1 + \delta' - Q')^4 \quad (6)$$

Ecuația (6) a fost rezolvată [8] pentru aplicațiile inginerești curente, soluțiile fiind prezentate în figură [6, 8, 17].

Corelația grafică din figura 1 este utilă în stabilirea oportunității introducerii de modificări în proiectare sau schimbării unor variabile de operare la un cuptor existent. Astfel, o secție de radiație dimensionată cu relația Lobo-Evans, în care temperatura gazelor a fost luată în calcul cu 8°C mai mare decît temperatura calculată din bilanț termic, este verificată cu ajutorul figurii 1. Dacă punctul de coordonate D' și Q' (valori calculate pe baza datelor obținute în dimensionarea camerei) se înscrie în domeniul aferent tipului de cuptor proiectat, dimensionarea a fost corespunzător efectuată. În caz contrar, modificări introduse în

Tabelul 1

Autor	Model propus	Restricții
Anson [1]	$T_g = \left[\frac{3(T_{ad} - T_p)}{(1/T_p^3) - (1/T_{ad}^3)}\right]^{0,25}$	Neprecizate
Dwyer	$T_g = (T_{ad} \cdot T_p)^{0,5}$	Incinte de secțiune mică
Fishenden și Sunders	$T_g = \frac{(T_g - T_e) - (T_p - T_e)}{\ln[(T_g - T_e)/(T_p T_e)]} + T_e$	Neprecizate
Hottel [9]	$T_g = T_p + (110 - 170)$	Incinte mici
Hottel [8]	$T_g = T_p + (T_{ad} - T_e)/4$	Neprecizate
Lobo și Evans [19]	$T_g = T_p$	Incinte cilindrice cu $\varnothing = 6,7 \div 7,2$ m și H = 9 m
Wimpress [35]	$T_g = T_p + 40$	Incinte rectangulare, verticale
Godridge, A. M. [6]	$T_g = (T_{ad} + T_p)/2$	Neprecizate

dimensionare (grad de ecranare, diferență de temperatură δ, temperatura adiabată a flăcării prin intermediul excesului de aer sau al temperaturii de preîncălzire a aerului de combustie) vor duce la îmbunătățirea proiectării, sub aspectul performanței termice a camerei.

Pentru stabilirea temperaturii gazelor, T_g, au fost propuse o serie de modele de calcul al acestei temperaturi (tabelul 1). Restricțiile severe ale unora sau, din contră, neprecizarea lor lasă problema deschisă, în special în cazul incintelor alungite sau în cel al camerelor de ardere cu dimensiuni reduse.

Relațiile de dimensionare bazate pe modelul de curgere cu amestecare perfectă prestabilesc relativ mulțumitor tensiunea termică *medie* a tuburilor. Ele au fost utilizate pe scară largă și sînt aplicate, cu unele corecții, chiar în prezent la proiectarea cuptoarelor tubulare. Ele suferă, însă, de neajunsul imposibilității de a prevedea distribuția tensiunii termice pe suprafața ecranată (raportul dintre tensiunea termică maximă și minimă putînd atinge valoarea de 3,5) și de faptul că nu pot fi aplicate în dimensionarea incintelor mici (de exemplu, la cuptoare cilindrice cu diametrul sub 2 m), în care ponderea convecției este egală sau mai mare decît a radiației. Ele nu țin seama de influența raportului lungime flacără/înălțime incintă sau de raportul dintre dimensiunile de gabarit ale camerei.

2. Metode de dimensionare bazate pe zonarea incintei

Necesitatea de a preciza pe lîngă randamentul termic al incintei și distribuția fluxurilor termice specifice a dus la elaborarea unor metode de dimensionare care țin seama de modelul de curgere a gazelor de ardere și de cîmpul de temperatură. Apariția și utilizarea lor au fost condiționate de disponibilitatea calculatoarelor electronice de mare capacitate, dat fiind numărul mare de ecuații necesare modelării și complexității acestora.

Metoda „cuptorului lung" [8, 20]

A fost elaborată în vederea dimensionării incintelor de radiație alungite (cilindrice sau paralelipipedice verticale), în care apar diferențe relativ mari în distribuția fluxului termic al ecranului.

La baza metodei stau prezumții privind combustia, modelul de temperatură și de transfer al căldurii și proprietățile radiante ale mediilor:

— se consideră că arderea are loc într-un timp foarte scurt, consumîndu-se imediat, în vecinătatea injectorului, unde gazele de ardere ating temperatura adiabată maximă (fără disociere);

— lungimea camerei în direcția curgerii gazului este suficient de mare față de celelalte două dimensiuni, astfel că fluxul radiant se propagă numai perpendicular pe direcția de curgere;

— temperatura variază unidimensional, în sensul curgerii gazelor, de la temperatura maximă adiabată, în apropierea injectorului, la temperatura de ieșire din cameră;

— suprafețele refractare de capăt ale incintei (podeaua și tavanul) reflectă sau reemit, în totalitate, radiația incidentă.

Prin adoptarea acestor prezumții, tensiunea termică a ecranului pînă la o cotă h de la intrarea combustibilului (delimitînd un prim tronson al incintei) se exprimă în funcție de temperaturile gazului și ecranului din această porțiune de cameră, de factorii de vedere dintre gaze și ecran și de coeficienții de emisie ai celor două medii participante la transferul de căldură.

Fluxul de căldură primit de ecranul și pereții laterali ai incintei plasați pînă la cota h, în ipoteza că suprafața pereților interiori este în echilibru radiant cu gazele, este dat de suma:

$$Q_h = (GE)_{R,h}\sigma\left(T_g^4 - T_e^4\right) + A_{r,h}k_c(T_g - T_e) \qquad (7)$$

Cantitatea de căldură Q este cedată ecranului de gazele de ardere, a căror temperatură scade de la valoarea maximă T_{ad} la valoarea T_g, corespunzătoare sectorului considerat, prin urmare:

$$Q_{g,h} = m_{ga}\cdot c(T_{ad} - T_e) \qquad (8)$$

Prezumînd valoarea lui T_g și efectuînd iterația pînă la egalizarea valorilor lui Q calculate cu ecuațiile (7) și (8), se stabilesc:

— cantitățile de căldură preluată de ecranul din fiecare zonă (incinta se divide, după direcția axială, într-un număr convenabil de zone) și, de aici, fluxurile termice specifice, corespunzătoare;

— temperaturile gazelor în fiecare zonă (tronson) și temperatura de ieșire a gazelor din secția de radiație;

— valoarea lui H (sumă a valorilor h_i) egală cu înălțimea secției de radiație care asigură transferul la ecran al cantității de căldură prevăzută inițial;

— randamentul termic al camerei.

Bazat pe prezumțiile făcute și luînd în considerare numai transferul de căldură prin radiație, L o n g [20] stabilește un profil axial al temperaturii gazelor într-un cuptor cilindric, exprimat sub formă nedimensională prin:

$$\frac{T_h}{T_{ad}} = \left\{\frac{h}{H}\left[\frac{S_p}{H}\left(\frac{T_{ad}}{T_p}\right)^{n-1} - \frac{S_{ad}}{S_h}\right] + \frac{S_{ad}}{S_h}\right\}^{(-1/n-1)} \qquad (9)$$

în care S este valoarea seriei:

$$S_x = 1 + \frac{n-1}{2n-1}\cdot\left(\frac{T_e}{T_x}\right)^n + \frac{n-1}{3n-1}\cdot\left(\frac{T_e}{T_x}\right)^{2n} + \ldots$$

avînd valori de la 1,0 (pentru $T_e/T = 0$) la 1,587 (pentru $T_e/T = 0{,}9$);

n este exponentul temperaturii gazului care satisface egalitatea

$$T^n = f\cdot e_g\cdot T^4,$$

f avînd valori cuprinse între 1,0 și $(e_e + 1)/2$;

x — indice pentru: p — prag, ad — adiabat, h — cota h.

Relația dedusă de Long permite, pe lîngă stabilirea distribuției fluxului termic la ecran, calcularea unui coeficient de performanță a incintelor de radiație, exprimat prin:

$$C_c = (q_{rr} - q_{ra})/(q_{rl} - q_{ra}) \qquad (10)$$

în care q_{rr} este fluxul efectiv de căldură transmisă prin radiație; q_{ra} — fluxul radiant în cazul curgerii cu amestecare perfectă; q_{rl} — fluxul radiant în cazul profilului unidimensional de temperatură (variația axială a temperaturii gazelor radiante).

La baza definirii acestui coeficient stă considerația conform căreia transferul maxim de căldură prin radiație ($C_c = 1$) se obține în cazul profilului de temperatură unidimensional, iar cel minim ($C_c = 0$), în cazul curgerii cu amestecare. Astfel, în cazul prezentat de [19], în care secția de radiație a fost calculată cu metoda Lobo-Evans, $C_c = 0$, iar în cel tratat de [32], pe baza unor încercări pe un cuptor industrial, $C_c \leqslant 0{,}2$.

Principalul neajuns al metodei cuptorului lung constă în admiterea unei combustii instantanee, desfășurate imediat la ieșirea combustibilului din injector. Aceasta presupune o flacără de lungime neglijabilă comparativ cu lungimea (înălțimea) camerei, atingerea temperaturii maxime a gazului (și deci flux termic specific al ecranului, maxim) în sectorul prim de lîngă injector și un profil continuu descrescător al temperaturii gazelor de combustie. Dar, conform cercetărilor [16, 22] o flacără turbulentă de difuziune (uzuală în practica industrială) are o lungime egală cu peste 100 diametre de acroșaj al flăcării, iar temperaturile cele mai ridicate (1500—1700°C) se înregistrează la 50—80 diametre de acroșaj al flăcării.

O încercare de cuplare a metodei cuptorului lung cu cea care admite o bună amestecare a fost folosită în modelarea distribuției fluxului termic într-o incintă cilindrică verticală avînd $H/D = 2$. S-a admis [23] că, în zona de debut a flăcării, curgerea are loc cu amestecare, iar în restul incintei deplasarea gazelor este de tip piston. Aplicarea lui concretă nu a dus la modificări sensibile ale temperaturii gazelor în lungul axului.

Într-o încercare de modelare [27] pe un cuptor de laborator ($D = 0{,}2$ m și $H/D = 2{,}75$) în care incinta cilindrică a fost zonată axial, s-au stabilit prin calcul curenții de recirculare și degajarea de căldură în lungul flăcării, corespunzătoare fluxului termic al ecranului, determinat experimental. Dependența stabilită între profilul temperaturii gazelor, modelul de curgere și distribuția căldurii degajate în lungul flăcării a fost extrapolată pînă la scara de 8:1. Unele restricții impuse în tratarea problemei și ridicarea la scară implică incertitudini în modelarea concretă a unei incinte. Gradul de siguranță va putea fi crescut prin încercări efectuate pe cuptoare de dimensiuni reduse ($D \leqslant 1{,}6$ m).

Metoda zonării după Lobo [18]

Metoda constă în divizarea incintei în zone paralele, suprapuse axial și în aplicarea relației Lobo-Evans (ec. 3) pentru fiecare zonă în parte. Ea are la bază modelul de curgere cu bună amestecare a gazelor în fiecare zonă și considerentul că arderea combustibilului se desfășoară în totalitate în prima zonă, de la bază.

Pentru ca prezumția privind combustia totală în prima zonă să nu ducă la abateri majore, înălțimea primei zone se consideră a fi cel puțin egală cu lungimea flăcării.

Lungimea flăcării pentru combustibili lichizi sau gazoși, arzînd cu exces de aer de 20—25%, poate fi aproximată cu relația [18]:

$$L_f = (\text{căldura degajată prin ardere/injector})/K \quad (11)$$

în care K depinde de tipul de injector, valorile lui fiind cuprinse în domeniul $(0{,}4-1)\cdot 10^6$ kcal/m·h.

Calculul constă în aplicarea în fiecare zonă a relației Lobo-Evans, care pentru zona i va avea forma:

$$t_{t,i} = \frac{k_r \cdot s/d}{\pi} \cdot \frac{1}{1{,}11 + \frac{1 - e_{g,i}}{e_{g,i}}\psi} \left[\sigma\left(T_{g,i}^4 - T_{e,i}^4\right) + 34(T_{g,i} - T_{e,i})\right] \quad (12)$$

în care $T_{g,i}$ este temperatura gazelor din zonă care asigură transferul de căldură prin radiație și prin convecție, la ecranul din zonă, iar $e_{g,i}$ este coeficientul de emisie al gazelor, la această temperatură.

Întrucît tensiunea termică calculată este considerată uniformă pentru întregul ecran din sectorul i, rezultă că debitul de căldură transmis de gazele de ardere în sector este:

$$Q_i = t_{t,i} \cdot A_i \quad (13)$$

Ca urmare, temperatura gazelor care părăsesc zona i și intră în sectorul $i + 1$ va fi egală cu:

$$t_{g,i+1} = \frac{B(H_i + I_{aer}) - Q_i - Q_{pp,i}}{B \cdot c_{ga}^{tg,i+1}} \quad (14)$$

Aplicarea relațiilor (12)—(14) pentru fiecare zonă permite stabilirea modelului axial al temperaturii gazelor și al distribuției tensiunii termice.

Egalitatea valorilor $t_{g\,i+j} = t_p$, în care t_p este temperatura gazelor la ieșirea din secția de radiație stabilită prin bilanț pe secția de convecție, atestă calculul incremental efectuat.

Metoda, de laboriozitate moderată, permite o modelare mai apropiată de realitate decît cea care admite amestecarea perfectă.

Aplicînd metodele de calcul Lobo-Evans, Hottel (ec. 5) și Lobo-Evans zonat, la dimensionarea unui cuptor, caracterizat prin: $Q_{dezv} = 48{,}7 \cdot 10^6$ kcal/h, randamentul termic $= 0{,}9$, combustibil lichid (densitate $= 924$ kg/m³, $H_i = 10\,010$ kcal/kg), arzînd cu exces de aer de 20%, pentru trei niveluri — 850, 900 și 950°C — ale temperaturii gazelor de ardere la intrarea în secția de convecție, stabilite prin bilanț termic, s-au obținut valorile din tabelul 2.

Din datele prezentate rezultă că metoda Lobo (zonare) duce la cea mai strînsă dimensionare a secției de radiație.

Metoda zonării după Hottel [8]

Această metodă permite calculul repartiției fluxurilor termice în secția de radiație a cuptoarelor tubulare.

Zonarea constă în divizarea corpului gazos și a suprafețelor care îl înconjoară, într-un număr convenabil de volume (cuburi de gaz) și de suprafețe (ecran) și studiul schimbului de căldură dintre ele.

Tabelul 2

Metoda de calcul	Lobo şi Evans		Lobo zonat		Hottel	
Suprafaţa tuburilor din radiaţie	m²	% faţă de metoda L—E	m²	% faţă de metoda L—E	m²	% faţă de metoda L—E
Temperatura la prag, din bilanţ °C						
850	1210	100	1065	88,0	1307	108,0
900	968	100	776	80,1	1086	112,1
950	775	100	630	81,3	920	118,7

Pentru fiecare zonă se scrie ecuaţia de bilanţ termic, obţinîndu-se astfel un set de ecuaţii simultane. Soluţionarea sistemului de ecuaţii se poate realiza numai cu ajutorul calculatorului electronic şi cere cunoaşterea modelului de curgere şi a celui de desfăşurare a combustiei în spaţiu, a intensităţii transferului de căldură prin convecţie la ecran şi la pereţi şi a factorilor de vedere dintre fiecare zonă şi zonele care o înconjoară.

Factorii de vedere sau de „schimb de radiaţie" au fost stabiliţi pe baze analitice [7, 8, 30] pentru incinte cilindrice şi rectangulare, cu diverse poziţionări ale ecranului faţă de corpul gazos, considerat fie cenuşiu, fie transparent.

Celelalte mărimi caracteristice menţionate sînt proprii fiecărui caz de incintă, pentru care aplicarea metodei cere cunoaşterea modelelor de curgere şi de combustie specifice.

În mare, metoda comportă:

— împărţirea incintei în zone (elemente de volum şi de suprafaţă), numărul lor fiind dictat de acurateţea cerută pentru simularea incintei de radiaţie;

— prezumarea distribuţiei de temperatură a zonelor (de gaz şi de suprafaţă), fapt care permite stabilirea proprietăţilor radiante ale mediilor care schimbă căldură [8, 13];

— întocmirea ecuaţiilor de bilanţ termic;

— apelarea la metode adecvate (de exemplu metoda Monte Carlo [3, 28, 30]), cu ajutorul cărora se stabileşte schimbul radiant între zone, iar de aici cantităţile totale de energie radiantă absorbită (pozitiv sau negativ) de fiecare zonă de volum şi de suprafaţă de ecran corespunzătoare;

— verificarea corectitudinii distribuţiei de temperatură de la care s-a plecat, prin rezolvarea sistemului de ecuaţii de bilanţ ale tuturor elementelor de volum şi de suprafaţă.

Considerînd că fiecare zonă de gaz este perfect amestecată (prezumţie cu atît mai apropiată de realitate, cu cît zona este mai mică dimensional) bilanţul termic în condiţii staţionare este dat de ecuaţia:

$$R_{a,v} + S_{i,v} + C_v + A_v - S_{e,v} = R_{e,v} \qquad (15\ a)$$

Similar, pentru fiecare zonă de suprafaţă, ecuaţia de bilanţ termic este de forma:

$$R_{a,s} + C_s + A_s = R_{e,s} \qquad (15\ b)$$

Pentru o incintă supusă calculului se obţine un număr de ecuaţii de forma (15) egal cu numărul de elemente în care a fost zonată.

Valorile termenilor din aceste ecuaţii depind de temperatura fiecărui element, de modelele de curgere şi de combustie, de distribuţia concentraţiei componenţilor radianţi şi de intensitatea transferului de căldură prin convecţie.

Prezumînd temperaturile tuturor zonelor şi considerînd că celelalte mărimi enumerate sînt cunoscute, termenii din ecuaţiile (15) pot fi calculaţi cu următoarele relaţii:

$$S_{i,v} = \sum_{1}^{n} (M_i)_{h,d} \cdot c_p \cdot T_n \qquad (16)$$

$$S_{e,v} = \sum_{1}^{m} (M_e)_{h,d} \cdot c_p \cdot T_v \qquad (17)$$

$$A_v = BH_1 \cdot f_v \qquad (18)$$

$$C_v = k_{l,g} \cdot A_{l,v}(T_{l,v} - T_v) + k_{c,g} \cdot A_{c,v}(T_{c,v} - T_v) \qquad (19)$$

$$C_s = k_{l,g} \cdot A_{l,s}(T_d - T_s) + k_{c,g} \cdot A_{c,s}(T_h - T_s) \qquad (20)$$

$$R_{e,v} = \sigma \cdot \alpha_v \cdot V \cdot T_v^4 \qquad (21)$$

$$R_{e,s} = \sigma \cdot a_s \cdot A_s \cdot T_s^4 \qquad (22)$$

Substituţia termenilor daţi de ecuaţiile (16) pînă la (22) în ecuaţiile de bilanţ (15) permite calculul valorilor $R_{a,v}$ şi $R_{a,s}$. Acestor valori le corespund temperaturile de calcul $T_{v,c}$ şi respectiv, $T_{s,c}$, pentru fiecare zonă de gaz şi de suprafaţă.

Compararea acestora cu valorile presupuse iniţial, $T_{v,p}$ şi $T_{s,p}$, constituie verificarea justeţei distribuţiei de temperatură de la care s-a pornit calculul. În cazul unor diferenţe inacceptabile între valoarea presupusă şi cea calculată, iteraţia nouă va fi efectuată cu valori ale temperaturii stabilite pe baza metodei Newton-Raphson [21]:

$$T'_{v,p} = (T_{v,c} + C \cdot T_{v,p})/(C + 1) \qquad (23)$$

Experienţe [11, 28] efectuate pe incinte de formă cilindrică, cu $H/D = 8/3$, construite special, pe un generator de abur de formă paralelipipedică [1] şi pe cuptoare paralelipipedice din industria metalurgică [4, 34] au permis verificarea metodei zonării pentru diverse modele de curgere şi de combustie. Concluziile acestor studii subliniază corectitudinea modelului matematic sub aspectul simulării comportamentului camerei de radiaţie şi utilitatea metodei Monte Carlo în stabilirea schimbului radiant.

Încerări [15] de aplicare a metodei zonării pe un cuptor în care s-au măsurat fluxul termic la ecran şi temperaturile gazului şi pereţilor au arătat o bună concordanţă între valorile fluxurilor termice măsurate şi cele calculate, dar au dus la distribuţii ale temperaturii diferite de cele reale, stabilite experimental.

S-a încercat [26] dimensionarea camerei de radiaţie a unui cuptor de piroliză, admiţîndu-se un model de desfăşurare a combustiei, simplificat, verificîndu-se metoda de calcul, în ansamblul ei.

Dificultatea aplicării metodei zonării după Hottel constă în faptul că este laborioasă, iar inconvenientul ei derivă din faptul că cere cunoaşterea modelului de curgere şi de evoluţie a combustiei în incintă.

Notaţii

$A_{c,v}$ — aria de capăt a elementului de volum
A_{ee} — aria echivalentă ecranului.
A_r — suprafaţa expusă a tuburilor din secţia de radiaţie.
A_s — fluxul net de căldură, prin conducţie, la elementul de suprafaţă.
A_v — cantitatea de căldură generată prin combustie, în elementul de volum.
$A_{l,s}$ — aria laterală a elementului de suprafaţă.
$A_{l,v}$ — aria laterală a elementului de volum.
a_s — coeficientul de absorbţie al elementului de suprafaţă.
B — debitul de combustibil.
C — factorul de control al convergenţei (luînd valori de la 0 la 1,0).
C_S — fluxul net de căldură prin convecţie, de la elementele de volum adiacente elementului de suprafaţă.
C_v — fluxul net de căldură preluată prin convecţie de la elementele de suprafaţă adiacente lui v.
c_m — căldura specifică medie (între T_p şi T_0) a gazelor de ardere.
c_p — căldura specifică a gazelor, la temperatura T_n şi, respectiv, T_v.
c — căldura specifică medie (între T_{ad} şi T_g) a gazelor de ardere.
D — diametrul incintei.
e_g — coeficientul de emisie a gazelor de ardere.
F_{egz} — factorul de vedere între gaze, ecran şi perete (zidărie).
f_v — fracţia din totalul căldurii de ardere (BH_i) dezvoltată în elementul de volum, v.
$(GE)_R$ — aria totală de vedere între gaze şi ecran (care înglobează coeficienţii de emisie ai gazelor de ardere şi ecranului).
g_{ga} — masa gazelor rezultate din arderea a 1 kg combustibil.
H — înălţimea camerei de radiaţie.
H_i — puterea calorică inferioară a combustibilului.
I_{aer} — entalpia aerului de combustie, preîncălzit.
$I_{ga}^{tg,i}$ — entalpia gazelor de ardere la $t_{g,i}$.
I_{ga} — entalpia gazelor de ardere.
k_c — coeficientul de transfer de căldură prin convecţie, de la gaze
k_r — coeficientul de vedere al lui Hottel.
$k_{c,g}$ — coeficientul de transfer de căldură prin convecţie de la gaze la suprafaţa de capăt a elementului (neecranată).
$k_{l,g}$ — idem, de la gaze la suprafaţa laterală a elementului (posibil ecranată).
L_f — lungimea flăcării.
$(M_e)_{h,d}$ — debitele masice care părăsesc elementul de volum şi intră în cele m elemente vecine, după direcţia radială d şi cea axială h.
$(M_i)_{h,d}$ — debitele masice provenind din cele n elemente vecine după direcţia radială d şi cea axială h.
Q_i — suma debitelor de căldură cedată de gazele de ardere ecranului, pînă la zona i.
$Q_{pp,i}$ — suma debitelor de căldură pierdută prin pereţi, pînă la zona i.
Q_r — debitul de căldură preluată de ecranul din camera de radiaţie.
$R_{a,s}$ — radiaţia totală absorbită de zona de suprafaţă s, din cea emisă de toate elementele de volum şi de suprafaţă din incintă.
$R_{a,v}$ — radiaţia totală absorbită de zona de volum v, din cea emisă de toate elementele de volum şi de suprafaţă.
$R_{e,s}$ — radiaţia totală emisă de elementul de suprafaţă.
$R_{e,v}$ — radiaţia totală emisă de elementul de volum.
$S_{e,v}$ — căldura sensibilă totală conţinută de gazul care părăseşte elementul de volum v.
$S_{i,v}$ — căldura sensibilă totală conţinută în gazul care intră în zona de volum v.
s/d — pasul dintre două tuburi vecine.
T_{ad} — temperatura adiabată a gazelor de ardere (fără disociere).
$T_{c,v}$ — temperatura ariei de capăt a elementului de volum.
T_d — temperatura gazului din elementul de volum, după direcţia radială, d.
T_e — temperatura ecranului din secţia de radiaţie.
T_h — temperatura gazului din elementul de volum, după direcţia axială, h.
T_g — temperatura gazelor, reprezentativă pentru transferul de căldură.
T_n — temperaturile celor n fluxuri care intră în element.
T_p — temperatura gazelor de ardere la prag (ieşirea din radiaţie).
T_s — temperatura elementului de suprafaţă laterală care preia căldura prin convecţie.
T_v — temperatura gazului din elementul de volum.
$t_{t,i}$ — tensiunea termică (fluxul termic specific) a ecranului din sectorul i.
V — volumul elementului v.
α_v — coeficientul de absorbţie al elementului de volum.
σ — constanta Stefan-Boltzmann.
ψ — gradul de ecranare a pereţilor incintei.

Bibliografie

1. ANSON, D., GODRIDGE, A. M. şi HAMOND, E. J. Inst. Fuel, **391**, 1974, p. 83
2. BELOKONI, N. I., Neft. Prom., **1**, 194., p. 3
3. ERMAKOV, S. M., Metoda Monte Carlo şi probleme înrudite, trad. l. rusă, Ed. Tehnică, 1976, p. 271
4. FITZGERALD, F. şi SHERIDAN, A. T. J. Inst. Fuel, **390**, 1974, p. 2
5. FOUST A. S. ş.a., Principles of Unit Operations, 2nd ed., John Wiley, 1980
6. GODRIDGE, A. M., J. Inst. Fuel, **40**, 1967, p. 300
7. HOTTEL, H. C. şi COHEN, E. S. A. I. Ch. J., **4**, 1978, p.3
8. HOTTEL, H. C. şi SAROFIM, A. F. Radiative Transfer, McGraw Hill, 1967
9. HOTTEL, H. C., J. Inst. Fuel, **220**, 1961, p. 3
10. HOTTEL, H. C., SAROFIM, F. A. şi TAKEUCHI C. S., Chem. Eng. Japan, **26**, 1962, p. 962
11. HOTTEL, H. C. şi SAROFIM, A. F. Int. J. Heat and Mass Trans., **8**, 1965, p. 1151
12. HOTTEL, H. C., J. Inst. Fuel, **46**, 1973, p. 295
13. HADVIG, S., J. Inst. Fuel, **351**, 1970, p. 129
14. JACOB, M., Heat Transfer, John Wiley, 1957
15. JOHNSTON, T. R. şi BEER, J. M. J. Inst. Fuel, **46**, 197., p. 30.
16. KREMER, H., Dis. T. H. Karlsruhe, 1964
17. KUO, C. J., Oil Gas J., **74**, nr. 9, 1976 p. 101
18. LOBO, W. E., CEP, **70**, 1, 1974, p. 65.
19. LOBO, W. E., EVANS, Y. E., A.I.Ch.J., **35**, 1939, p. 743
20. LONG, V. D., J. Inst. Fuel, **261**, 1962, p. 431
21. LAPIDUS, L., Digital Computations for Chemical Engineers, McGraw Hill, 1962
22. LEBLANC, B., J. Inst. Fuel, **370**, 1971, p. 662
23. LUCAS, D. M. şi LOCKETT, A. A. J. Inst. Fuel, **391**, 1974, p. 91
24. McADAMS, W. H., Heat Transmission, McGraw Hill, 1954
25. McCARTHY, L. J., CEP, **3**, 1956, p. 97
26. MIHAIL, R., Rev. Chim, **32**, nr. **10**, 1981 p. 988
27. NICOARA, A., Teză de doctorat, I.P.G. Ploieşti, 1981
28. OSUWAN, S. şi STEWARD, F. R. Canad. J. Chem. Eng., aug. 1972, p. 450
29. PATANKAR S. V. şi SPALDING, D. B. J. Inst. Fuel, **46**, 1973, p. 279
30. SIEGEL, R. şi HOWELL, J. R. Thermal Radiation Heat Transfer, McGraw Hill, 1972, p. 602
31. SUCIU, G. C., Procese calorice şi mecanice de separare, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1962
32. SUCIU, G. C., NICOARA, A., PĂTRAŞCU, M. şi ZENCENCO, I. Bul. IPGG, **17**, 1971, p. 9
33. SUCIU, G. C., NICOARA, A., SOARE, S., PĂTRAŞCU, M. a 3-a Conf. Naţ. de Chimie, Timişoara, 1967
34. SALTER F. M. şi COSTICK, J. A. J. Inst. Fuel, **390**, 1974, p. 3
35. WIMPRESS R. N., Hy. Pr., **42**, nr. 10, 1963, p. 115

Intrat în redacţie: 6.XII.1982

CONSTANTIN LUCA
MARIA TĂRĂBÎC
VIRGIL SĂRĂCHIE
ANDREI F. DĂNEȚ

Metodă și aparat pentru determinarea mercurului

C.Z.: 546.49:543.54

Se prezintă o metodă și principiul constructiv al unui aparat de dozare a mercurului din medii solide și lichide, indiferent de forma în care acesta se găsește în probe (elementar, legat în compuși anorganici). Metoda se bazează pe combustia probelor în curent de aer, reținerea mercurului pe vată de argint și dozarea sa, după dezamalgamare, prin absorbție atomică la λ = 253,7 nm. Metoda propusă se caracterizează printr-o bună sensibilitate (0,005 p.p.m.) și o foarte mare selectivitate.

A method and a constructive method for a device for dozing mercury in solid and liquid media, no matter how it is to be found (elementary mercury, linked to oganic or inorganic compounds) is presented. The method is based on burning samples in an air stream, retaining of mercury on silver wadding and its dozing, after deamalgamation, by atomic absorption at λ = 253.7 nm. The method suggested is characterized by a good sensibility (0.005 p.p.m.) and a very high selectivity.

Описываются метод и кострукция аппарата для дозировки ртути в твердых и жидких средах, независимо в каком виде она находится в образце (элементарная, связанная в неограничеких или органических соединениях). Метод основан на сжигании пробы в токе воздуха, задержании ртути на серебрянной вате и дозировке ее после разложения амальгамы с помощью атомной абсорбции при λ = 253,7 нм. Предлагаемый метод характеризуется хорошей чувствительностью (0,005 ппм) и очень высокой избирательностью.

Pentru determinarea mercurului din probe complexe cu conținuturi foarte reduse de Hg (0,1; 0,01 și chiar 0,001 p.p.m.), literatura de specialitate recomandă o tratare prealabilă a probelor, pe cale umedă [1—6] sau uscată [7—10], după care dozarea mercurului se face prin diferite metode. Mai mult citate, sînt metodele spectrofotometrice, bazate pe complecșii pe care acest element îi formează cu diferiți reactivi, organici sau anorganici [11—17], și spectrofotometria de absorbție atomică [18—22].

Într-o lucrare anterioară [23], s-a arătat că mercurul din diferite probe solide și lichide, legat în compuși organici sau anorganici, poate fi determinat cantitativ, utilizînd o instalație de laborator, printr-o metodă care se bazează pe combustia probelor, reținerea mercurului, pe vată de cuarț aurită și dozarea sa, după dezamalgamare, prin absorbție atomică, la λ = 253,7 nm.

Se menționează că, în cazul acestei metode, în care se folosește, drept colector, aurul, precizia și reproductibilitatea rezultatelor impune menținerea riguroasă a valorilor parametrilor de lucru, curba de desorbție a mercurului de pe aur fiind dependentă, ca alură, atît de temperatură, cît și de debitul de trecere a gazului purtător, prin instalație.

În scopul realizării unui analizor de mercur, care să funcționeze cu o bună precizie și în industrie, în condițiile în care acești parametri nu pot fi întotdeauna menținuți riguros constanți, în această lucrare se prezintă o metodă de dozare a mercurului, mai puțin pretențioasă, în privința controlului condițiilor de lucru, care se deosebește, ca principiu, de aceea propusă anterior [23], prin faptul că folosește, drept colector pentru mercur, argintul.

Se menționează că posibilitatea înlocuirii aurului prin argint este o soluție oportună și din punct de vedere economic.

Metoda, care constă din combustia probelor în curent de aer ($t = 600—700°C$), reținerea vaporilor de mercur pe argint ($t = 60—70°C$), descompunerea termică a amalgamului ($t > 400°C$) și dozarea mercurului, sub formă de vapori, prin măsurarea absorbției, la λ = 253,7 nm, a stat la baza realizării unui analizor de mercur, de concepție proprie. Acest analizor lucrează cuplat cu un instrument de măsură (în cazul de față, cu un spectrofotometru de absorbție atomică).

Prof. dr. doc. chim. CONSTANTIN LUCA, dr. ing. MARIA TĂRĂBÎC și ing. VIRGIL SĂRĂCHIE, ICECHIM — București Centrul, de Chimie Fizică
Dr. chim. ANDREI F. DĂNEȚ, Institutul Politehnic București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

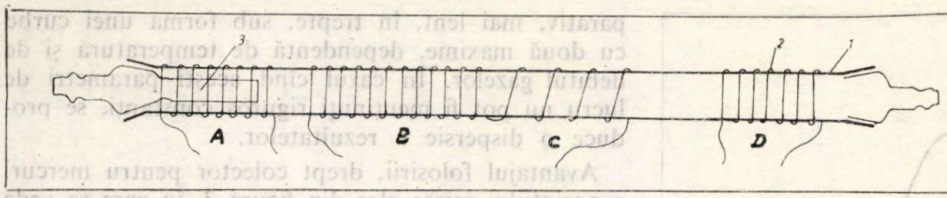


Fig. 1. Cuptorul de combustie şi piroliză a probelor, de reţinere şi desorbţie a mercurului.

Partea experimentală

Aparatură

Analizorul de mercur, de concepţie şi construcţie proprie, alcătuit, în principiu, dintr-un cuptor de combustie şi piroliză, de reţinere şi desorbţie a mercurului, un modul pentru purificarea şi circulaţia gazelor prin analizor şi un modul, care asigură alimentarea electrică şi ciclul automat de funcţionare a aparatului.

Cuptorul de combustie, de reţinere şi de desorbţie a mercurului (fig. 1) este format dintr-un tub de cuarţ (*1*), cu diametrul interior de 12 mm, diametrul exterior de 15 mm şi lungimea de 320 mm, în care se realizează, cu ajutorul unor rezistenţe din nichelină (*2*), patru zone de temperatură: *zona A*, în care are loc evaporarea, uscarea şi arderea probei ($t \simeq 600°C$), *zona B*, în care se desăvîrşeşte procesul de piroliză ($t \simeq 700°C$), *zona C*, umplută cu vată de argint, în care are loc oxidarea urmelor de substanţe organice rămase nedescompuse şi purificarea gazelor rezultate din ardere de halogeni ($t = 250-350°C$) şi *zona D*, umplută cu fir de argint (aproximativ 0,4 g), bobinat pe inele din oţel inoxidabil, în care are loc, într-o primă fază, separarea cantitativă a mercurului şi concentrarea sa prin reţinere pe argint ($t = 60-70°C$) şi, într-o a doua fază, descompunerea termică a amalgamului şi formarea vaporilor de mercur ($t > 400°C$).

Zona *A* a cuptorului este prevăzută cu un dispozitiv de introducere a probei (*3*), fixat etanş, prin şlifuri, la capătul tubului (*1*).

Gazele care ies din cuptor sînt trecute printr-un vas de condensare a vaporilor de apă proveniţi din combustia probelor, după care circulă, în tot timpul analizei, prin cuva de măsură a spectrofotometrului SPECORD UV-VIS (Carl Zeiss Jena), construită din sticlă şi cu ferestre din cuarţ ($\varnothing = 20$ mm, lungime = 95 mm).

Trecerea continuă a gazelor rezultate din combustie prin cuva spectrofotometrului prezintă avantajul de a permite urmărirea neîntreruptă a felului cum decurg procesele de reţinere şi de desorbţie a mercurului, pe colectorul din argint.

Modulul pentru purificarea şi circulaţia gazelor prin analizor este alcătuit dintr-o serie de vase de uscare şi purificare, o pompă vibratoare şi un debitmetru de nivel, legate între ele prin tuburi de cauciuc şi montate într-o cutie metalică, pe capacul căreia se află fixat cuptorul de combustie.

În principiu, purificarea aerului ce intră în cuptor şi a gazelor care ies din cuva spectrofotometrului, după analiză, se realizează prin trecerea prin vase de sticlă umplute cu $CaCl_2$ (pentru uscare) şi cu vată de argint (pentru reţinerea mercurului). Pentru indicarea urmelor de vapori de apă şi de mercur nereţinute pe $CaCl_2$ şi, respectiv, pe vată de Ag, în circuitul gazelor sînt intercalate tuburi umplute cu substanţe indicatoare (silicagel, impregnat cu săruri de cobalt, pentru indicarea vaporilor de apă şi silicagel, impregnat cu iodură cuproasă, pentru indicarea vaporilor de mercur, rămaşi neabsorbiţi, după saturarea vatei de argint).

Circulaţia gazelor prin analizor este asigurată de o pompă vibratoare, debitul realizat fiind indicat de un debitmetru de nivel.

Reactivi

— $Hg(NO_3)_2$, soluţie — stoc 10^{-3}M, în acid azotic 5%, obţinută prin dizolvarea cantităţii corespunzătoare de mercur în acid azotic p.a. şi diluare cu apă bidistilată. Soluţiile de lucru, de concentraţie $1 \cdot 10^{-6}$ M, $2 \cdot 10^{-6}$ M, $3 \cdot 10^{-6}$ M, $4 \cdot 10^{-6}$ M şi $5 \cdot 10^{-6}$ M, s-au preparat, zilnic, prin diluarea soluţiei — stoc. Probele luate în analiză, indiferent de concentraţia soluţiei, au fost de 0,1 ml.

— Fir de argint, cu diametrul de 0,05 mm, dispus neregulat sub formă de ghem, folosit, în cuptor, pentru reţinerea halogenilor eventual existenţi în probe, şi în modulul de purificare a gazelor, la reţinerea mercurului.

— Fir de argint, cu diametrul de 0,05 mm, bobinat pe inele din oţel inoxidabil, aşezate într-un suport metalic, care le asigură o poziţie fixă, verticală, şi care permite uşor scoaterea şi înlocuirea lor, folosit, în cuptor, drept colector pentru mercur.

— Clorură de calciu anhidră, granulată, pentru uscarea aerului purtător şi a gazelor rezultate din ardere.

— Silicagel impregnat cu săruri de Co (II), pentru indicarea vaporilor de apă remanenţi, prin schimbarea culorii silicagelului, din albastru în gri-brun.

— Silicagel impregnat cu iodură cuproasă, pentru indicarea urmelor de vapori de mercur, prin schimbarea culorii de la vernil la roşu.

Rezultate şi discuţii

a. *Studiul proceselor de amalgamare şi dezamalgamare*

Studiul comparativ al proceselor de amalgamare şi dezamalgamare pe aur şi argint, efectuat în scopul alegerii celui mai adecvat colector pentru mercur, pledează pentru reţinerea mercurului pe fir de argint, soluţie avantajoasă şi din punct de vedere economic.

Astfel, rezultatele obţinute lucrînd pe probe etalon de azotat de mercur, cu conţinuturi variind între 0,02 şi 0,1 μg Hg (fig. 2), arată că desorbţia mercurului de pe vata de cuarţ aurită se face, com-

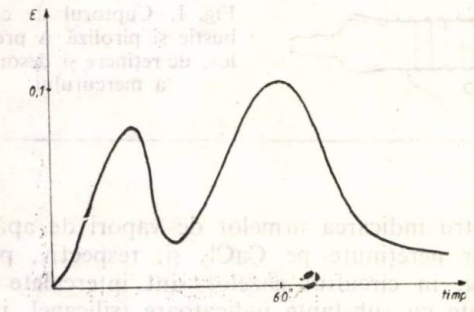


Fig. 2. Curba de dezamalgamare, în cazul folosirii unui colector de aur.

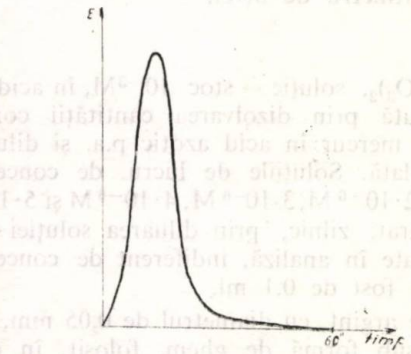


Fig. 3. Curba de dezamalgamare, în cazul folosirii unui colector de argint.

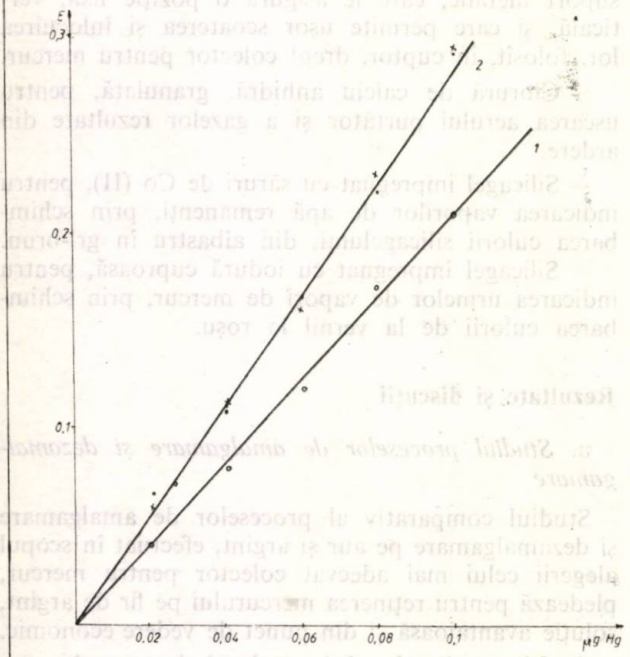


Fig. 4. Influența variației temperaturii de dezamalgamare, în cazul folosirii colectorului de argint: $1 - t = 300°C$ (O); $2 - t = 400°C$ (●); $3 - t = 500°C$ (×)

parativ, mai lent, în trepte, sub forma unei curbe cu două maxime, dependentă de temperatură și de debitul gazelor. În cazul cînd acești parametri de lucru nu pot fi menținuți riguros constanți, se produce o dispersie a rezultatelor.

Avantajul folosirii, drept colector pentru mercur, a argintului reiese clar din figura 3, în care se vede că dezamalgamarea mercurului de pe argint se realizează, comparativ, mult mai repede decît de pe aur, sub forma unei curbe, cu un singur maxim și cu revenire rapidă la valoarea inițială.

Această desfășurare a procesului de dezamalgamare este în deplină concordanță cu diagrama Ag—Hg și cu studiile privind comportarea aliajului Ag—Hg, în funcție de temperatură [24, 25].

Evaporarea mercurului din aliajul de argint, la temperaturi mai mari de 350°C, se face relativ repede și, practic, total.

Confirmînd datele din literatură, studiile efectuate prin variația temperaturii de dezamalgamare, între 300—500°C, au condus la concluzia că, în cazul colectorului din Ag, variația acestui parametru nu duce la modificarea rezultatelor, începînd de la temperaturi mai mari de 400°C (fig. 4).

Studiul influenței temperaturii, asupra procesului de reținere a mercurului pe argint, efectuat prin varierea acestui parametru, între 60°C (temperatura minimă ce se poate realiza, în zona D a cuptorului, în sistemul constructiv) și 110°C (fig. 5), au condus la concluzia că variația temperaturii, în acest domeniu, nu afectează rezultatele determinărilor și pledează pentru efectuarea amalgamării la temperaturi relativ coborîte (60—70°C).

Se menționează că, prin realizarea amalgamării la temperaturi de 60—70°C, se evită, indiferent de condițiile în care ar lucra aparatul, pericolul de depășire a temperaturii critice, la care randamentul de reținere a mercurului începe să scadă. Acest fapt este deosebit de important, mai ales în cazul utilizării analizorului în industrie, unde, în condițiile funcționării prelungite, a creșterii tensiunii curentului de alimentare și a temperaturii ridicate a

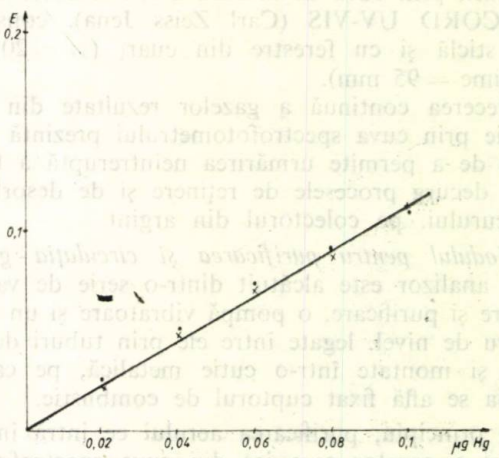


Fig. 5. Influența variației temperaturii asupra procesului de amalgamare pe vată de argint: (×) — $t = 60—70°C$; (●) — $t = 110°C$.

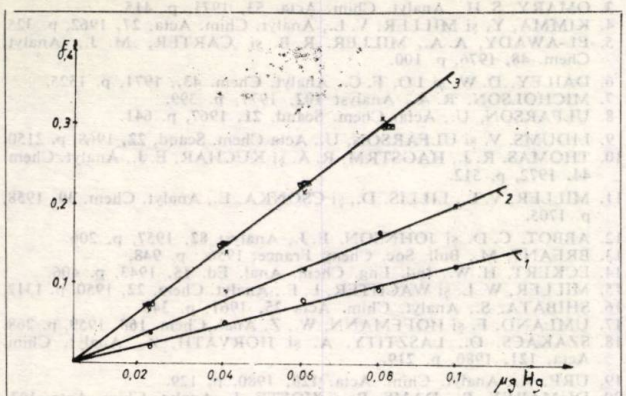


Fig. 6. Influența variației cantității de vată de argint, folosită drept colector, asupra randamentului de amalgamare:
1 — 0,2 g Ag; *2* — 0,3 g Ag; *3* — 0,4 g Ag (o) și 0,59 g Ag (×).

mediului ambiant, se poate ajunge la o supraîncălzire a aparatului.

b. *Influența variației cantității de argint asupra capacității de reținere a mercurului*

Studiile efectuate au arătat că randamentul de reținere a mercurului pe firul de argint, folosit drept colector, crește odată cu mărirea cantității de argint, pînă la o anumită limită, după care rămîne, practic, neschimbat. Se recomandă, deci, pentru domeniul de concentrație specific aparatului, folosirea aproximativ 0,4 g de fir de argint (fig. 6).

S-a constatat, de asemenea, că firul de argint, în cazul în care este dispus neregulat, sub formă de ghem, se aglomerează, în timp, ceea ce duce la modificarea suprafeței de contact dintre vaporii de mercur și argint și, ca urmare, la micșorarea reproductibilității rezultatelor.

Pentru ca geometria colectorului să nu se schimbe, în timp, s-a procedat la bobinarea firului de argint pe inele din oțel inoxidabil, așezate în suportul metalic într-o poziție verticală și fixă. Această dispunere asigură o bună reproductibilitate a rezultatelor, chiar și după o perioadă foarte lungă de funcționare.

c. *Etalonarea aparatului*

Etalonarea aparatului s-a efectuat folosind soluții de azotat de mercur de concentrații $1 \cdot 10^{-6}$ M; $2 \cdot 10^{-6}$ M; $3 \cdot 10^{-6}$ M; $4 \cdot 10^{-6}$ M; $5 \cdot 10^{-6}$ M. Pentru a mări reproductibilitatea rezultatelor, s-au luat în lucru, întotdeauna, volume egale de soluție (0,1 ml).

În figura 7, se prezintă două curbe de calibrare, trasate la interval de 10 zile.

Din figura 7, se constată că rezultatele, obținute la dozarea mercurului din probe cu conținuturi cuprinse între 0,2 și 0,1 μg Hg, sînt reproductibile, în timp, și respectă legea Lambert — Beer, așezîndu-se, cu o bună precizie, pe o dreaptă ce trece prin originea axelor de coordonate.

d. *Determinarea mercurului din efluenții industriali*

Verificarea funcționării analizorului, în cazul determinării mercurului din probe cu o mare încărcare organică și anorganică, s-a efectuat folosind metoda adaosurilor.

În figura 8, se prezintă rezultatele obținute la dozarea mercurului dintr-o apă reziduală, ce conține acetaldehidă, acid acetic, acid sulfuric, ioni de Fe (II) și Fe (III) etc.

Faptul că rezultatele obținute la determinarea mercurului din probe cu adaos de apă reziduală (cîte 0,1 ml, în fiecare probă) se dispun, cu o bună precizie, pe o dreaptă paralelă cu dreapta obținută pentru soluțiile etalon (la o depărtare corespunzătoare extincției determinate, pentru 0,1 ml apă reziduală) atestă funcționarea corectă a aparatului, în cazul determinării mercurului, din probe cu un bogat conținut organic și anorganic.

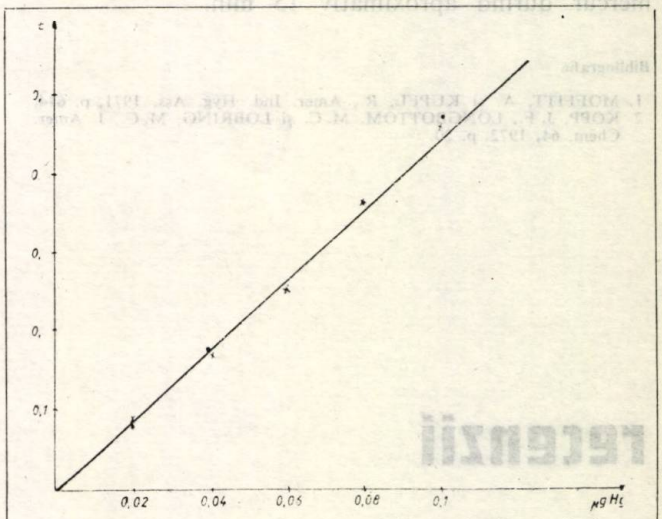


Fig. 7. Curbe de calibrare, obținute la interval de 10 zile.

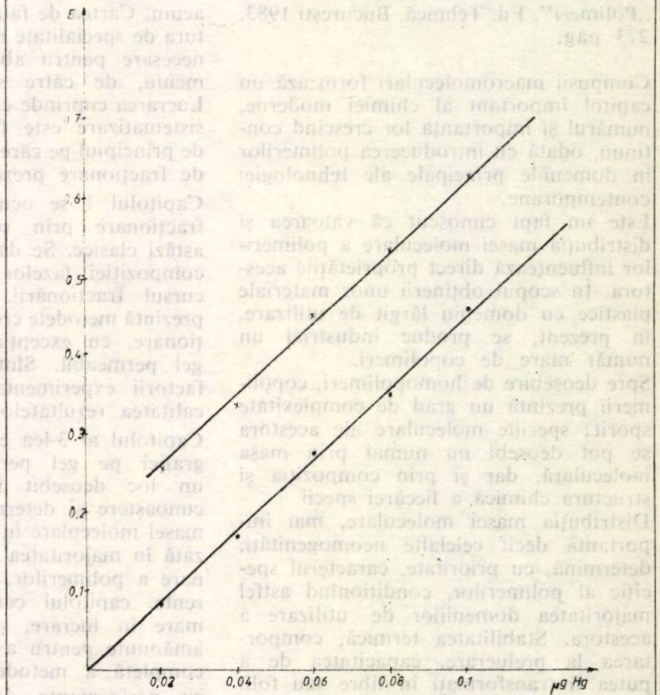


Fig. 8. Curbe de calibrare:
● — soluții-etalon; × — soluții-etalon + 0,1 ml apă reziduală.

Concluzii

Aparatul prezentat permite dozarea mercurului din medii solide și lichide, indiferent de forma în care acesta se găsește în probe (elementar, legat în compuși anorganici sau în compuși organici).

Metoda propusă se caracterizează printr-o bună sensibilitate (permite determinarea mercurului pînă la aproximativ 0,005 p.p.m.) și o foarte mare selectivitate, dozarea mercurului realizîndu-se, practic, fără interferențe.

Determinările se fac fără consum de reactivi, fapt important, atît din punct de vedere economic, cît și pentru că, în acest fel, se evită impurificarea probelor cu urmele de mercur conținute în mulți reactivi.

Aparatul lucrează în ciclu automat, o dozare de mercur durînd aproximativ 15 min.

Bibliografie

1. MOFFITT, A. și KUPEL, R., Amer. Ind. Hyg. Ass, 1971, p. 614.
2. KOPP, J. F., LONGBOTTOM, M. C. și LOBRING, M. C., J. Amer. Chem. **64**, 1972, p. 20.
3. OMARY, S. H., Analyt. Chim. Acta. **53**, 1971, p. 415.
4. KIMMA, Y. și MILLER, V. L., Analyt. Chim. Acta. **27**, 1962, p. 325.
5. EL-AWADY, A. A., MILLER. R. B. și CARTER, M. J., Analyt. Chem. **48**, 1976, p. 100.
6. DAILEY, D. W. și LO, F. C., Analyt. Chem. **43**,, 1971, p. 1525.
7. MICHOLSON, R. A., Analyst **102**, 1977, p. 399.
8. ULFARSON, U., Acta. Chem. Scand. **21**, 1967, p. 641.
9. LIDUMS, V. și ULFARSON, U., Acta Chem. Scand, **22**, 1968, p. 2150.
10. THOMAS, R. J., HAGSTRM, R. A. și KUCHAR, E. J., Analyt. Chem. **44**, 1972, p. 512.
11. MILLER, V. L., LILLIS, D., și CSONKA, E., Analyt. Chem. **30**, 1958, p. 1705.
12. ABBOT, C. D. și JOHNSON, E. J., Analyst **82**, 1957, p. 206.
13. BREANT, M., Bull. Soc. Chem. France. 1956, p. 948,
14. ECKERT, H. W., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 1943, p. 406.
15. MILLER, W. L. și WACHTER, L. E., Analyt. Chem. **22**, 1950, p. 1312.
16. SHIBATA, S., Analyt. Chim. Acta **25**, 1961, p. 348.
17. UMLAND, F. și HOFFMANN, W., Z. Anal. Chem. **168**, 1959, p. 268.
18. SZAKÁCS, O., LASZTITY, A. și HORVÁTH, Z., Analyt. Chim. Acta, **121**, 1980, p. 219.
19. URE, A., Analyt. Chim. Acta. **120**, 1980, p. 129.
20. DUMAREY, R., DAMS, R, și HOSTE, J., Analyt. Chim. Acta. **107**, 1979, p. 157.
21. DUMAREY, R. și DAMS. R., Analyt. Chim. Acta, **116**, 1980, p. 111.
22. COLLETT, D. L., FLEMING, D. E. și TAYLOR, G. A., Analyst) **105**, 1980, p. 897.
23. LUCA, C., DĂNEȚ, A. F., TĂRĂBÎC, M., Rev. Chim. (București) **30**, 1979, p. 260.
24. GOWDA, D. S., J. Mater. Sci. **11**, 1976, p. 1371.
25. REYNOLDS, C. L., J. Mater. Sci. **13**, 1978, p. 450.

Intrat în redacție: 9. VIII. 1983

recenzii

V. UGLEA: **Caracterizarea compușilor macromoleculari. Fracționarea.** Seria „Polimeri". Ed. Tehnică, București 1983, 273 pag.

Compușii macromoleculari formează un capitol important al chimiei moderne, numărul și importanța lor crescînd continuu, odată cu introducerea polimerilor în domeniile principale ale tehnologiei contemporane.

Este un fapt cunoscut că valoarea și distribuția masei moleculare a polimerilor influențează direct proprietățile acestora. În scopul obținerii unor materiale plastice cu domeniu lărgit de utilizare, în prezent, se produc industrial un număr mare de copolimeri.

Spre deosebire de homopolimeri, copolimerii prezintă un grad de complexitate sporit; speciile moleculare ale acestora se pot deosebi nu numai prin masa moleculară, dar și prin compoziția și structura chimică a fiecărei specii.

Distribuția masei moleculare, mai importantă decît celelalte neomogenități, determină, cu prioritate, caracterul specific al polimerilor, condiționînd astfel majoritatea domeniilor de utilizare a acestora. Stabilitatea termică, comportarea la prelucrare, capacitatea de a putea fi transformați în fibre sau folii sînt acțiuni dependente de valoarea și distribuția masei moleculare.

Scopul fracționării este fie de a determina neomogenitățile enumerate, fie de a separa polimerii în fracțiuni omogene, din punctele de vedere considerate pînă acum. Cartea de față completează literatura de specialitate românească cu datele necesare pentru abordarea acestui domeniu, de către specialiști interesați. Lucrarea cuprinde cinci capitole, a căror sistematizare este făcută ținînd seama de principiul pe care se bazează metodele de fracționare prezentate.

Capitolul 1 se ocupă de metodele de fracționare prin solubilitate, devenite astăzi clasice. Se dă o atenție deosebită compoziției fazelor care se separă în cursul fracționării. Următorul capitol prezintă metodele cromatografice de fracționare, cu excepția cromatografiei pe gel permeabil. Sînt analizați, detaliat, factorii experimentali care influențează calitatea rezultatelor.

Capitolul al 3-lea este afectat cromatografiei pe gel permeabil, care ocupă un loc deosebit între mijloacele de cunoaștere și determinare a distribuției masei moleculare în polimeri, fiind utilizată în majoritatea cazurilor de fracționare a polimerilor. Din aceste considerente, capitolul ocupă un spațiu mai mare în lucrare, prezentînd suficiente amănunte pentru a se oferi o descriere completă a metodei. Fiind o metodă cu performanțe deosebite, materialul prezentat cuprinde și alte domenii ale caracterizării polimerilor, în care este implicată această metodă.

Capitolul al 4-lea prezintă o serie de metode de fracționare aplicate mai rar în caracterizarea polimerilor, iar ultimul capitol conține date referitoare la caracterizarea copolimerilor și concretizează aspectele mai importante, pe care le ridică această categorie de compuși.

Lucrarea este interesantă din punctul de vedere al modului în care s-a prezentat materialul și experiența autorului în acest domeniu. Se urmărește prezentarea mecanismului de separare și, în special, influența factorilor experimentali, care determină calitatea rezultatelor, oferind cititorului nu numai posibilitatea de înțelegere a mecanismului fracționării, ci și pe aceea de a aplica aceste metode. Pentru aceasta, fiecare capitol se încheie cu un index experimental, în care este dată realizarea experimentală a fiecărei metode. Cu același scop, în fiecare capitol, sînt cuprinse tabele, care prezintă, grupate pe polimeri, și majoritatea referințelor bibliografice, din care se pot obține detalii suplimentare.

Deși redusă ca volum, cartea prezintă sinteza unui impresionant număr (peste 1800) de referințe bibliografice.

Astfel concepută și prezentată, lucrarea se adresează deopotrivă tehnologilor și cercetătorilor, care, nemijlocit sau mijlocit, vin în contact cu aspecte legate de structura polimerilor, dar poate fi utilă și studenților de la facultățile de profil.

D. ȘOTCĂ

EMIL CORDOŞ
ALPAR FODOR
ADRIAN POPESCU
LADISLAU N. KÉKEDY

Evaluarea unui fotodetector cu siliciu pentru fotometria de flacără

C.Z.: 546.32 / 33: 543.41

Un fotodetector cu siliciu, de fabricaţie românească, ROL 16, este evaluat în vederea utilizării lui în fotometria de flacără. Se face o comparaţie statistică, în condiţii identice determinărilor reale, cu un fotoelement cu seleniu şi cu un fotomultiplicator. La determinarea sodiului, a potasiului şi a calciului, prin emisie într-o flacără metan—aer—oxigen, fotoelementul ROL 16 prezintă o suficientă sensibilitate pentru a putea fi utilizat în fotometre de flacără de performanţă medie.

A Romanian made silica photodetector, ROL 16, is evaluated, with a view to use it in flame photometry. A statistic comparison is made under conditions identical with those of real determinations, with a photoelement with selenium and a photomultiplier. At determining sodium, potassium and calcium by a flame emission in a methane-air-oxygen flame, the photoelement ROL 16 proves to be sensible enough to be used in middle performance flame photometry.

Оценивается возможность использования фотодетектора с кремнием румынского производства ROL 16 в фотометрии пламени. Приводятся статистическое сравнение, в условиях, подобных реальному определению, фотоэлементом с селеном и фотомультипликатором. При определении натрия, кальция и калия испусканием в метан-воздух-кислородном пламени фотоэлемент ROL 16 обладает достаточной чувствительностью, чтобы его можно было использовать в фотометрах пламени среднего класса.

Apariţia, dezvoltarea şi progresul metodelor optice de analiză au fost, în mod evident, influenţate de realizările în domeniul traductorilor optoelectronici. Ca exemplu, poate servi fotometria de emisie în flacără, ale cărei posibilităţi analitice au fost cunoscute de multă vreme, dar care s-a utilizat ca metodă de bază în laboratoare numai începînd din 1945—1950, odată cu disponibilitatea unor fotoelemente cu seleniu, fiabile şi suficient de sensibile [1]. Marea diversitate a metodelor şi a aparatelor existente în prezent, bazate pe emisie, absorbţie sau fluorescenţă, s-a putut realiza datorită producerii de fotodetectori adecvaţi.

Dezvoltarea tehnicilor legate de materialele semiconductoare a avut ca rezultat, printre altele, apariţia unor traductori optoelectronici pe bază de siliciu. Iniţial, domeniul de aplicabilitate al acestora s-a limitat la mijloace de automatizare şi sisteme de afişaj, pentru ca, mai tîrziu, să se treacă la aplicarea lor în sisteme de conversie a energiei, precum şi la utilizarea lor ca fotodetectori, în aparate de analiză [3]. În acest din urmă caz, se cer rezolvate unele probleme, legate de extinderea domeniului spectral, în special, spre lungimi de undă mici, precum şi de mărire a sensibilităţii. În lucrare, sînt evaluate posibilităţile de utilizare, în fotometria de flacără, a unui fotodetector cu siliciu, de construcţie românească, ROL 16, cu sensibilitate mărită, în domeniul albastru al spectrului.

Sensibilitatea fotodetectorului cu siliciu ROL 16, în domeniul albastru al spectrului, este suficientă pentru a permite utilizarea acestuia în spectrofotometria de absorbţie moleculară [4], în domeniul 400—800 nm. Maximul de sensibilitate se află în regiunea roşie a spectrului, unde emit unele din elementele alcaline şi alcalino-pămîntoase, fapt care sugerează posibilitatea utilizării fotodetectorului ROL 16 în fotometria de emisie în flacără.

Partea experimentală

Studierea comportării fotodetectorului ROL 16, în condiţiile fotometriei de emisie în flacără, s-a făcut pentru trei elemente, care se determină frecvent pe această cale: sodiu, potasiu şi calciu. Ca termen de comparaţie, s-a utilizat un fotoelement cu seleniu Zeiss şi un fotomultiplicator 1P28 (RCA). Sursa de radiaţie a fost o flacără metan—aer—oxigen [5], obţinută cu ajutorul unui arzător cu cameră de preamestecare. Dimensiunile flăcării au fost: 50 mm lungime şi 5 mm lăţime, orientarea fiind paralelă cu axa optică a sistemului fotometric, iar debitele gazelor: metan 56 l/h, aer 300 l/h şi oxigen 220 l/h.

Dr. ing. EMIL CORDOŞ, ing. ALPAR FODOR, ing. ADRIAN POPESCU şi dr. chim. LADISLAU N. KEKEDY, Universitatea „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Selectarea lungimii de undă de lucru s-a făcut cu ajutorul unui bloc de filtre de interferenţă, de la un fotometru cu flacără Flamphotometer III Zeiss Jena, pentru fotoelementul cu seleniu şi ROL 16, şi cu ajutorul unui monocromator Heath EU-700, în cazul fotomultiplicatorului. Drept instrument de măsură s-a utilizat un înregistrator cu compensare K 201 (Zeiss Jena). Suprafaţa iluminată a fost delimitată, la aceeaşi valoare, pentru cele două fotoelemente. Tensiunea de lucru pentru fotomultiplicator a fost fixată la 700 V şi a fost asigurată de o sursă Heath EU-701-30.

Pentru a obţine date în vederea unei comparaţii statistice, au fost efectuate determinări, pe domenii de concentraţie, de preferinţă decade, fiind efectuate 6 măsurători pentru fiecare nivel de concentraţie. În tabelul 1, sînt redate, spre exemplificare, valorile

Tabelul 1

SEMNALUL DE FOTODETECTOR, LA DETERMINAREA SODIULUI CU FOTOELEMENTUL ROL 16, ÎN DOMENIUL 0,1—1,0 μg/ml

Conţinutul de Na, μg/ml	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Semnal (diviziuni)	8	15	39	47	69	81
	9	16	39	50	69	82
	11	17	37	49	66	83
	9	15	41	48	68	81
	10	17	40	49	69	82
	11	15	38	50	68	82
Dispersia de estimaţie	0,566	1,366	1,100	2,000	0,967	1,467
Media, (diviziuni)	9,66	15,82	39,00	48,33	68,16	81,83

semnalului, obţinute la determinarea sodiului cu fotoelementul ROL 16. Cu ajutorul mediilor şi al dispersiilor astfel obţinute, s-a verificat: ipoteza independenţei abaterii standard, faţă de concentraţie, ipoteza dependenţei lineare semnal-concentraţie şi ipoteza absenţei erorii sistematice. Dacă aceste ipoteze s-au verificat, s-a trecut la calculul limitelor de detecţie.

Ipoteza independenţei abaterii standard a fluctuaţiilor semnalului analitic, în raport cu concentraţia, s-a verificat cu ajutorul testului F [6]. Se constată că raportul dintre oricare aceste dispersii de selecţie este mai mic decît $F(0{,}05;\ 5{,}5) = 5{,}05$, deci, pentru nivelul de semnificaţie ales, ipoteza nu poate fi respinsă, respectiv, abaterea standard este independentă de conţinut.

Ipoteza dependenţei lineare a semnalului de concentraţie şi ipoteza absenţei erorii sistematice s-au verificat comparînd, cu ajutorul criteriului F, dispersia de estimaţie $s^2 = \frac{\sum s_i^2}{n}$, cu dispersia de estimaţie s_y^2, pentru fluctuaţia semnalului analitic, în jurul dreptei de etalonare. Parametrii acesteia, $y = \bar{y}_0 + bc$, precum şi abaterea standard de selecţie, s_y, a fluctuaţiilor semnalului analitic, în jurul dreptei, au fost calculate cu ajutorul formulelor [6]:

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_i y_i}{n} - b\,\frac{\sum_i c_i}{n}$$

$$b = \frac{S_{cy}}{S_{cc}}$$

$$s_y^2 = \frac{1}{n-2}\left(S_{yy} - \frac{(S_{cy})^2}{S_{cc}}\right)$$

unde:

$$S_{cc} = \sum_i c_i^2 - \frac{\left(\sum_i c_i\right)^2}{n},$$

$$S_{yy} = \sum_i y_i^2 - \frac{\left(\sum_i y_i\right)^2}{n},$$

$$S_{cy} = \sum_i c_i y_i - \frac{\sum_i c_i \sum_i y_i}{n}$$

În cazul datelor din tabelul 1, s-au obţinut:

$$\bar{y}_0 = 1{,}944$$

$$b = 81{,}064$$

$$s_y^2 = 1{,}017$$

Întrucît raportul $\bar{s}^2/s_y^2 = 1{,}22 < F(0{,}05;\ 34;\ 30) = 1{,}82$, atît ipoteza linearităţii cît şi cea a absenţei erorii sistematice se verifică pentru nivelul de semnificaţie ales.

Limita de detecţie a fost calculată cu ajutorul modelului în două trepte [8]. Avînd în vedere criteriul Neyman-Pearson şi considerînd probabilitatea de detecţie propriu-zisă $P_{11} = 0{,}975$ ($z_k = 1{,}96$) şi probabilitatea de detecţie falsă $P_{10} = 0{,}025$ ($z_d = 1{,}96$), s-a calculat valoarea $\bar{y}_d$, corespunzătoare limitei de detecţie. Pentru a putea folosi aceeaşi valoare s_y, obţinută din datele de etalonare, este necesară verificarea, cu ajutorul criteriului F, a aproximaţiei $s_y \simeq s_{y_d}$, unde:

$$s_{y_d}^2 = \frac{s_y^2 \sum_i c_i^2}{nS_{cc}}$$

Pentru exemplul dat $s_{y_d}^2 = 0{,}616$ iar raportul $s_{y_d}^2/s_y^2 = 1{,}650 < 5{,}05 = F(0{,}05;\ 5;\ 5)$, deci aproximarea $s_y \simeq s_{y_d}$ se justifică, putîndu-se calcula: $\bar{y}_d = b + (1{,}96 + 1{,}96)\,s_y = 5{,}867$, concentraţia de detecţie c_d fiind:

$$\bar{c}_d = \frac{\bar{y}_d - \bar{y}_0}{b} = 0{,}048\ \mu g/ml$$

Tabelul 2

REZULTATELE COMPARATIVE ALE DETERMINĂRII POTASIULUI ÎN FLACĂRA GAZ METAN — AER — OXIGEN

Fotodetector	Domeniu de concentrație, μg/ml	Condiții de lucru	Ecuația curbei de etalonare	Coeficient de corelație	Limita de detecție, μg/ml
Fotomultiplicator 1P28 RCA	200—20	Fanta: 100 μm Sensibilitate: $0{,}05 \cdot 10^{-9}$ λ: 766,0 nm	$y = 1{,}5681 + 0{,}0388c$	0,9830	19,810
Fotomultiplicator 1P28 RCA	160—20	Fanta: 100 μm Sensibilitate: $0{,}05 \cdot 10^{-9}$ λ: 404,4 nm	$y = -1{,}2305 + 0{,}0873c$	0,9940	10,974
Fotoelement seleniu Zeiss III	1—10	Filtru de interferență K Zeiss III K77J	$y = -1{,}3707 + 3{,}9730c$	0,9988	0,252
Fotoelement siliciu ROL 16 ICCE	0,1—1	Filtru de interferență K Zeiss III K77J	$y = 0{,}9963 + 37{,}2999c$	0,9942	0,056

Tabelul 3

REZULTATELE COMPARATIVE ALE DETERMINĂRII CALCIULUI ÎN FLACĂRA GAZ METAN — AER — OXIGEN

Fotodetector	Domeniu de concentrație, μg/ml	Condiții de lucru	Ecuația curbei de etalonare	Coeficient corelație	Limita de detecție, μg/ml
Fotomultiplicator 1P28 RCA	1—10	Fanta: 100 μm Sensibilitate: $0{,}1 \cdot 10^{-9}$ A λ: 422,0 nm	$y = -0{,}3767 + 1{,}0090c$	0,9996	0,810
Fotomultiplicator 1P28 RCA	1—10	Fanta: 200 μm Sensibilitate: $0{,}05 \cdot 10^{-9}$A λ: 622,0 nm	$y = 0{,}0952 + 8{,}8890c$	0,9991	1,240
Fotoelement seleniu Zeiss III	1—10	Filtru de interferență Ca Zeiss III Ca63J	$y = 4{,}9020 + 6{,}7330c$	0,9946	1,030
Fotoelement siliciu ROL 16 ICCE	2—10	Filtru de interferență Ca Zeiss III Ca63J	$y = -1{,}2730 + 12{,}0005c$	0,9909	0,960

Tabelul 4

REZULTATELE COMPARATIVE ALE DETERMINĂRII SODIULUI, ÎN FLACĂRA GAZ METAN — AER — OXIGEN

Fotodetector	Domeniu de concentrație, μg/ml	Condiții de lucru	Ecuația curbei de etalonare	Coeficient corelație	Limita de detecție, μg/ml
Fotomultiplicator 1P28 RCA	0,1—1,0	Fanta: 100 μm Sensibilitate: $0{,}2 \cdot 10^{-9}$ λ: 589,6 nm	$y = -2{,}1227 + 22{,}6246c$	0,9949	0,100
Fotoelement siliciu ROL 16 ICCE	0,1—1,0	Filtru de interferență Na Zeiss III K59J	$y = 1{,}9443 + 81{,}0646c$	0,9957	0,048
Fotoelement seleniu Zeiss III	0,1—1,0	Filtru de interferență Na Zeiss III K59J	$y = 5{,}4523 + 73{,}6890c$	0,9970	0,038

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale sînt redate în tabelele 2—4, pentru fiecare element, în parte. În cazul sodiului, răspunsul celor două fotoelemente, la 590 nm, este foarte apropiat, atît în privința sensibilității, exprimată prin panta curbei de etalonare, cît și a limitei de detecție. Răspunsul mai slab al fotomultiplicatorului se datorește, în acest domeniu, unghiului solid mic de colectare a radiației și pierderii de energie în monocromator. Pentru potasiu, fotomultiplicatorul dă, de asemenea, rezultate mai slabe, întrucît stratul fotosensibil al acestuia (tip S4) are, deja, la 700 nm, numai 6% din sensibilitatea maximă. Fotoelementul de siliciu este mult

mai sensibil la lungimea de undă a potasiului (766 nm), limitele de detecție fiind coborîte cu peste un ordin de mărime, față de cele ale fotoelementului cu seleniu. În sfîrșit, pentru calciu, la 622 nm, răspunsul celor trei fotodetectori este similar, atît în ceea ce privește limitele de detecție, cît și panta curbelor de etalonare, aceasta din urmă fiind cu ceva mai mare, în cazul fotoelementului cu siliciu.

Din datele prezentate în tabelele 2—4, rezultă că fotoelementul ROL 16 poate fi utilizat, cu bune rezultate, ca detector în fotometria de flacără, în aparate de performanță medie, în domeniul spectral 400—800 nm, avînd avantajul unei sensibilități suficiente, volum mic, robustețe și necesitînd un circuit de măsură, relativ simplu.

Bibliografie

1. MAVRODINEANU, R. și BOITEUX, H., Flame Spectroscopy, Willey New York, 1965.
2. MALMSTADT, H. V. și ENKE, C. G., Digital Electronics for Scientists, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1968.
3. MALMSTADT, H. V., ENKE, C. G. și CROUCH, S. R., Electronic Measurements for Scientists, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1973.
4. CORDOȘ, E., Comunicare ținută la Congresul Național de Chimie, București, sept. 1978.
5. CORDOȘ, E. și BĂRCEANU G., Rev. Roumaine Chimie, **23**, 1978. p. 287,
6. CEAUȘESCU, D., Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică, Ed. Tehnică, București, 1982.
7. LITEANU, C. și RÎCĂ, I., Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979.
8. LITEANU, C. și RÎCĂ, I., Pure Appl. Chem., **44**, 1975, p. 535.

Intrat în redacție: 27.I.1983

recenzii

F. E. DANEȘ, și S. DANES: **Echilibrul chimic și calcularea lui.** Ed. Tehnică, București, 1983, 291 pag.

Lucrarea prezintă o analiză pe baza termodinamicii chimice a problemei echilibrului chimic și de faze. Această problemă apare în orice aplicație practică din chimie și ingineria chimică, atît în faza de cercetare, cît și în cea de proiectare tehnologică directă a instalațiilor. Echilibrele chimice și de faze apar, de asemenea, într-o serie de industrii înrudite cu cea chimică, cum sînt, de exemplu, industria metalurgică, alimentară, tehnologia electrochimică, dar și în domenii ca biologia, geologia, radiochimia etc. Aplicații importante se întîlnesc și la motoarele termice, în tehnica arderii, în tehnica rachetelor etc.

În acest sens, cartea se adresează studenților, inginerilor și cercetătorilor din specialitățile menționate.

Cartea constituie o contribuție originală a autorilor, atît prin modul de organizare a materialului, cît și prin modul de tratare și exemplificare a diferitelor aspecte ale subiectului, fiind prima de acest gen din țara noastră.

Lucrarea este organizată în trei părți, bine echilibrate.

Partea I este o introducere concisă a bazelor teoretice ale termodinamicii chimice. Cele trei capitole ale acestei părți sînt consacrate istoriei și direcțiilor actuale ale problemei echilibrului chimic și de faze, termodinamicii sistemelor fără reacții chimice și, respectiv, termodinamicii reacției chimice.

Tratarea acestei părți se face la un nivel superior, fiind însă utilă și începătorilor, în ceea ce privește precizarea riguroasă a noțiunilor și a conceptelor termodinamicii chimice.

Este de menționat modul original de tratare și generalizare a conceptelor de activitate termodinamică, mărime termodinamică de reacție (MTR) și mărime termodinamică de reacție standard (MTRS).

Partea a 2-a a lucrării este consacrată evaluării mărimilor termodinamice de reacție standard (MTRS). Această parte răspunde unei necesități practice: evaluarea MTRS, în condițiile lipsei unor valori experimentale sau calculate și tabelate. Desigur dată fiind dezvoltarea actuală a tehnologiei chimice și a tehnologiilor înrudite, numărul problemelor practice a crescut imens, depășind posibilitățile de experimentare și tabelare.

Astfel, capitolul al 4-lea prezintă modurile de evaluare a entropiilor de reacție standard și entalpiilor de reacție standard, precum și variația cu temperatura a MTRS. În capitolul al 5-lea se discută procedee speciale de calcul și evaluare a MTRS, accentul principal fiind pus pe metodele termodinamic-statistice. Trebuie menționată contribuția autorilor la sintetizarea materialului, abordarea critică a diferitelor modele de calcul și estimarea erorilor diferitelor metode de evaluare.

Sînt discutate corelări de proprietăți la o mare varietate de reacții, în condiții diferite. Se remarcă, în acest sens, referirile la funcții termodinamice și MTR în domeniul temperaturilor înalte, la entropia solidelor și a lichidelor pure și la MTRS în soluții.

O mențiune specială trebuie făcută în legătură cu efectul presiunii asupra funcțiilor termodinamice de reacție în diferite tipuri de sisteme, (substanțe pure, faze multicomponente etc.). Se știe că în numeroase instalații industriale moderne din industria chimică sau din domeniile menționate, se lucrează la presiuni înalte, ceea ce necesită, atît în faza de cercetare, cît și în cea de proiectare, controlul riguros al efectului presiunii. Modelele actuale ale ecuațiilor de stare, conjugate cu tehnicile moderne de calcul, sînt indispensabile oricărui specialist care abordează sisteme de presiuni înalte.

Partea a 3-a a lucrării prezintă calculul constantelor și al compoziției de echilibru. Meritele autorilor, în această parte, se leagă, din nou, de modul de sinteză a diversității aspectelor problemei. În capitolul al 6-lea, se discută constantele de echilibru al reacțiilor chimice propriu-zise, după ce, în prealabil, este definită riguros starea de echilibru. Capitolul al 7-lea prezintă, în mod unitar și original, problemele specifice ale calculului constantelor de echilibru în sisteme electrochimice (sisteme de oxido-reducere). Acest capitol prezintă importanță deosebită pentru specialiști aparținînd unor domenii foarte diferite: electrochimiști, chimiști analiști, biologi, biofizicieni și biochimiști, corozioniști etc. Aceștia vor găsi în lucrare definiții riguroase ale noțiunilor și ale conceptelor specifice sistemelor electrochimice, ca, de exemplu, potențial de electrod, semireacție de electrod, forță electromotoare, ca și aplicațiile importante ale acestora, ca, de exemplu, diagramele de stabilitate potențial redox/aciditate.

În sfîrșit, capitolele al 8-lea și al 9-lea sînt consacrate metodelor de calcul, cu aplicabilitate generală, al compoziției de echilibru, în diferite sisteme de interes practic. După prezentarea algoritmilor se ilustrează modul de rezolvare a unor cazuri particulare, mai complicate. Sînt discutate probleme foarte des întîlnite în practică, cum ar fi: compoziția de echilibru la volum constant, compoziție de echilibru la reacții în soluții și la reacții între faze monocomponente (transformări de fază), reacții în condiții speciale (izocor-izoterme, adiabatice). Trebuie remarcată aducerea în discuție a problemei compoziției de echilibru în sisteme reale și cu reacții chimice simultane, domenii moderne, atingînd un înalt grad de sofisticare datorită progreselor realizate în programarea matematică neliniară și tehnica de calcul.

Lucrarea recenzată îndeplinește toate condițiile unei reușite în domeniu și poate fi recomandată cu căldură atît specialiștilor cît și celor care doresc să citească o introducere riguroasă în problema echilibrului chimic.

D. GEANĂ

IOAN SÂRGHIE
ELENA SÎRGHIE

Determinarea spectrofotometrică a elementelor din grupa a III-a

I. Determinarea aluminiului cu hematoxilină

C.Z.: 543.42.062: 546.621

Se prezintă o metodă simplă, pentru determinarea spectrofotometrică a aluminiului, în soluție apoasă, cu hematoxilină. Reactivul propus permite determinarea aluminiului, respectînd legea Lambert — Beer, între limitele 0,1—0,5 μg/ml. Se prezintă condițiile optime de lucru și se discută raportul stoichiometric, care este aluminiu: hematoxilină = 1 : 3.

A simplified method for spectrophotometric determination of the aluminium with hematoxylin is presented. The proposed reagent allows the spectrophotometric determination of aluminium, observing the Lambert-Beer law within the 0.1—0.5 μg/ml limits. The paper reveals optimum working conditions and deals with the stoichiometric ratio which is aluminium: hematoxylin = 1:3.

Описывается простой метод спетрофотометрического определения алюминия в воздном растворе с помощью хематоксилина. Предлагаемый реактив позволяет определение алюминия, соблюдая закон Ламберта-Бира, в пределах 0,1—0,5 μг/мл. Приводятся оптимальные рабочие условия и обсуждается стехиометрическое соотношение, равное алюминий: хематоксилин = 1:3.

Metodele spectrofotometrice de determinare a elementelor din grupa a III-a principală se bazează pe formarea unor chelați colorați cu reactivi organici, de tipul oxinei [1—4], ditizonei [5—6], alizarinei S [7], cît și pe formarea, în mediu acid, de asocieri ionice, cu reactivi din clasa rodaminelor [8—10].

Hematoxilina (fig. 1) reacționează cu ionul de aluminiu, formînd o colorație albastră, utilizată drept test pentru detecția aluminiului [11]. Knudson și colaboratorii [12] au determinat aluminiul și fierul cu hematoxilină, la *p*H = 4,5, în prezența amidonului utilizat ca stabilizant al culorii. Metoda permite determinarea concomitentă a celor doi componenți, dacă se respectă următoarele concentrații ale celor doi ioni: 0,5 — 1,5 μg Fe^{3+}/ml și 0,5—3,0 μg Al^{3+}/ml. În aceste condiții, fierul formează un lac colorat în albastru, iar aluminiul, un lac colorat în galben, ce prezintă maxime de absorbție diferite. Metoda prezintă dezavantajul că se aplică în limite restrînse de concentrație a celor doi componenți.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la spectrofotometrul Speckol, spectrele de absorbție s-au trasat la aparatul Specord UV VIS Carl Zeiss-Jena, spectrele de vibrație în infraroșu au fost înregistrate pe un aparat Zeiss UR-20, în pastilă cu bromură de potasiu, termogramele s-au înregistrat la derivatograful MOM-Budapesta, cu înregistrarea concomitentă a curbelor TG, DTG, DTA, iar *p*H-ul soluțiilor s-a măsurat cu un *p*H-metru Radelkis. Soluția de aluminiu s-a obținut din clorură de aluminiu, standardizată gravimetric prin metoda cu oxină [13].

Rezultate și discuții

Studiul urmărește două aspecte: formarea complexului aluminiului cu hematoxilina și determinarea spectrofotometrică a aluminiului cu hematoxilina.

a. *Studiul formării complexului aluminiu—hematoxilină*

Ionii de aluminiu reacționează cu hematoxilina, la un *p*H alcalin (realizat cu o soluție de carbonat de amoniu), formînd un precipitat de culoare albastră. Pentru a îmbunătăți randamentul de precipitare, în mediul de reacție s-a adăugat glicerină, cu rolul de suport de fixare a chelatului, excesul de hematoxilină s-a îndepărtat cu ajutorul unei soluții de acid boric în hidroxid de amoniu. Întrucît în soluția de precipitare se adaugă carbonat de amoniu, alu-

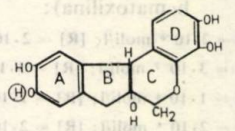


Fig. 1. Hematoxilina

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. ELENA SÎRGHIE, Institutul de Medicină și Farmacie — Iași. Facultatea de Farmacie.

miniul poate precipita şi sub formă de hidroxid, ce constituie, de asemenea, un suport pentru fixarea chelatului aluminiu—hematoxilină [14]. Pentru a împiedica acest inconvenient, prepararea complexului aluminiu—hematoxilină s-a realizat în prezenţa citratului de sodiu (agent de mascare), care formează un complex labil, cu ionii de aluminiu ce împiedică precipitarea ca hidroxid de aluminiu.

Prepararea complexului aluminiu—hematoxilină s-a realizat astfel: la soluţia ce conţinea 20 mg aluminiu, s-a adăugat 20 ml soluţie citrat de sodiu, 10%, 4 ml soluţie amoniac 20% şi 10 ml soluţie apoasă de hematoxilină 1%. Precipitatul cristalin de culoare albastră este greu solubil în apă, alcool etilic, dioxan, benzen, tetraclorură de carbon, cloroform, acetat de butil, *n*-hexan, sulfură de carbon, metiletilcetonă. Precipitatul are punctul de topire mai mare de 350°C, comparativ cu al hematoxilinei, care este de 245°C. Analiza chimică elementară (tabelul 1) indică formarea unui compus în care raportul de combinare este: 1 Al: 48 C: 45 H. Surplusul de 8 atomi de hidrogen şi 4 atomi de oxigen se regăsesc sub formă de apă, astfel, formula brută a complexului este: Al (Hematoxilină)$_3 \cdot 4\,H_2O$. Această formulă este identică cu cea stabilită de Solodovnikov [15], care a utilizat hematoxilina la dozarea titrimetrică a aluminiului, cu fluorură de potasiu.

Raportul de combinare dintre aluminiu şi hematoxilină a fost pus în evidenţă şi prin metoda raportului molar (fig. 2) şi metoda seriilor izomolare a lui Job (fig. 3). Rezultatele experimentale dovedesc că raportul de combinare între aluminiu şi hematoxilină este de 1: 3.

Pentru a calcula valoarea constantei de instabilitate a complexului, s-a utilizat relaţia:

$$K = \frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1} \cdot [(pm + n)\,x - n]^{m+n}}{m^{n-1} \cdot n^{m-1} \cdot (p-1)^{m+n-1} \cdot [n - (m+n)x]}$$

în care C reprezintă concentraţia molară a ionului metalic, p — raportul dintre concentraţia molară a

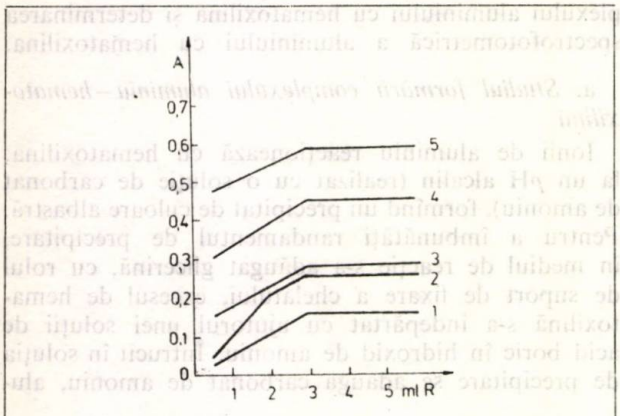


Fig. 2. Metoda raportului molar (prin R, s-a notat hematoxilina):

1 — $[Al^{3+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 2 \cdot 10^{-3}$ moli/l;
2 — $[Al^{3+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 3 \cdot 10^{-3}$ moli/l;
3 — $[Al^{3+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 1 \cdot 10^{-4}$ moli/l;
4 — $[Al^{3+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 2 \cdot 10^{-4}$ moli/l;
5 — $[Al^{3+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 3 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

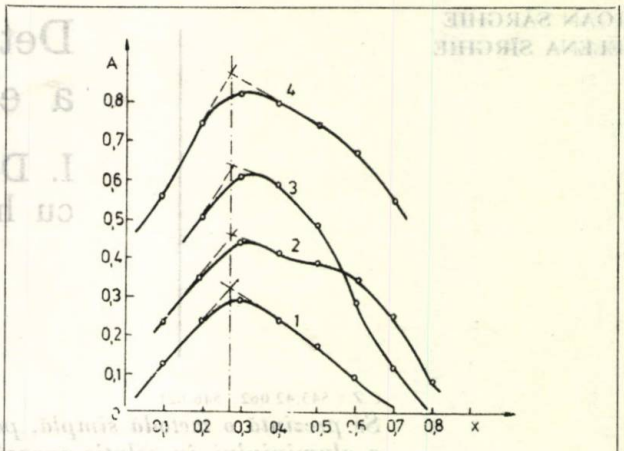


Fig. 3. Metoda Job:

1 — $[Al^{3+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ moli/l;
2 — $[Al^{3+}] = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ moli/l;
3 — $[Al^{3+}] = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ moli/l;
4 — $[Al^{3+}] = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $[R] = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A COMPLEXULUI ALUMINIU—HEMATOXILINĂ

Date experimentale, %	Date calculate, %
C = 57,97 H = 4,62 Al = 2,75 Reziduu (900°C) = 5,30	C = 57,65 H = 4,50 Al = 2,70 Reziduu = 5,20

ligandului şi concentraţia molară a ionului metalic, x — fracţia molară a ligandului, corespunzătoare absorbţiei maxime, m şi n sînt indicii molari ai reacţiei:

$$mM + nN \rightleftarrows M_mN_n$$

În cazul raportului de combinare 1: 3, valoarea constantei de instabilitate devine:

$$K = \frac{C^3 \cdot p^2\,[(p+3)\,x - 3]^4}{(p-1)^3 \cdot (3 - 4x)}$$

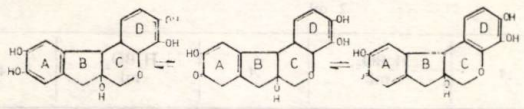
Tabelul 2

CONSTANTA DE INSTABILITATE A COMPLEXULUI ALUMINIU—HEMATOXILINĂ

C, moli/l	Hematoxilină, moli/l	p	x	K
$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	2	0,68	$5{,}570 \cdot 10^{-15}$
$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	3	0,60	$7{,}614 \cdot 10^{-15}$
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	2	0,65	$4{,}803 \cdot 10^{-15}$
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	4	0,51	$8{,}076 \cdot 10^{-15}$

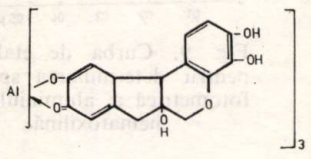
Complexul aluminiului cu hematoxilina are o constantă medie de instabilitate egală cu $6{,}5 \cdot 10^{-15}$, lucru evidenţiat şi prin uşurinţa cu care se obţine complexul.

Pentru a elucida mai deplin structura complexului format, s-au considerat cele trei forme tautomere ale hematoxilinei:



Forma „enol" Forma „ceto I" Forma „ceto II"

Din cele două inele aromatice *A* şi *D*, la care se găsesc grupări OH capabile să complexeze, numai la inelul *A* este posibilă obţinerea unei forme tautomere „ceto", capabilă să complexeze. Cele două inele sînt coplanare şi aluminiul nu poate complexa la ambele inele, deoarece acestea se găsesc la distanţe mari, în comparaţie cu legăturile dintre atomi [16]. Dintre cele două forme tautomere „ceto" ale hematoxilinei, numai structura „ceto II" este mai probabil să formeze complecşi, deoarece, în nucleul *A* al acestei forme, se instalează o conjugare extinsă izovalentă, care dă o stabilitate mai mare, în comparaţie cu forma „ceto I", unde conjugarea este întreruptă şi, deci, probabilitatea de existenţă a acestei forme este mai mică. Pe baza acestor informaţii, se propune următoarea structură a complexului:



Pentru a verifica suplimentar dacă complexul cu aluminiu se formează la grupările fenolice, s-a procedat la oxidarea acestora cu apă oxigenată, după care, reacţia de formare a complexului nu mai are loc.

Din analiza spectrelor în IR (fig. 4), se constată existenţa unui pic la 1 670 cm^{-1}, caracteristic grupării ceto (C=O), care lipseşte în spectrul hematoxilinei pure, ceea ce constituie încă o dovadă a formării complexului aluminiu—hematoxilină.

Din analiza termogravimetrică diferenţială (fig. 5) a complexului Al-hematoxilină, rezultă următoarele: complexul conţine aproximativ 6% apă, pe care o pierde, prin încălzire pînă la 110°C, în urma unui proces endoterm; în intervalul de temperatură 110—310°C, are loc descompunerea complexului, fără

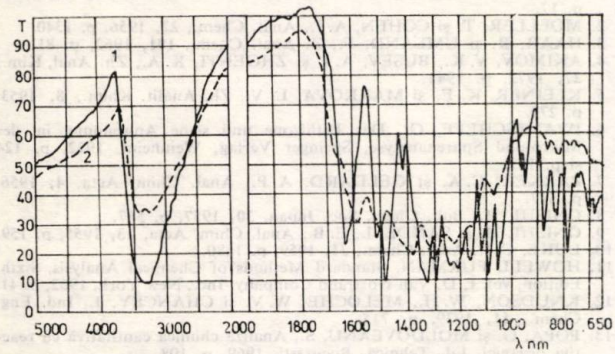


Fig. 4. Spectrul în IR al hematoxilinei şi al complexului Al—hematoxilină:
1 — hematoxilină; *2* — Al—hematoxilină.

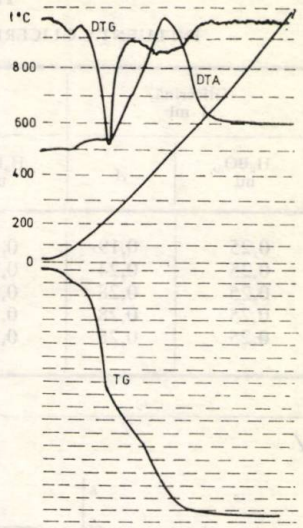


Fig. 5. Termogramele complexului Al—hematoxilină

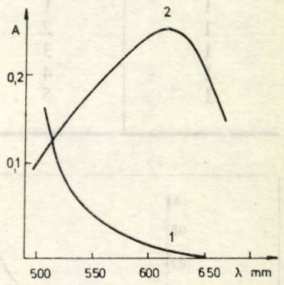


Fig. 6. Spectrele de absorbţie ale hematoxilinei şi ale complexului Al—hematoxilină:
1 — hematoxilină; *2* — Al—hematoxilină.

ardere, cu pierdere în greutate de aproximativ 51%; peste 350°C, se produce arderea substanţei, însoţită de un puternic efect termic, rezultînd oxidul de aluminiu, sub formă de reziduu de aproximativ 4,3%.

Rezultatele experimentale obţinute în urma analizelor chimice şi fizico-chimice conduc la un raport de combinare între aluminiu şi hematoxilină egal cu 1:3.

b. *Determinarea spectrofotometrică a aluminiului cu hematoxilină*

Urmărindu-se determinarea spectrofotometrică a aluminiului cu hematoxilină, s-a studiat influenţa concentraţiei reactivului, a *p*H-ului, a ordinii de adăugare a glicerinei, a carbonatului de amoniu şi a acidului boric, precum şi spectrul de absorbţie.

Spectrul de absorbţie al hematoxilinei şi al complexului aluminiu—hematoxilină (fig. 6) prezintă un pronunţat maxim de absorbţie la 620 nm, atribuit complexului, în timp ce, la această lungime de undă, hematoxilina nu absoarbe. La concentraţii de aluminiu de 0,1—0,5 μg/ml, densitatea optică se menţine constantă o oră, timp suficient pentru citirea absorbanţei, la un număr apreciabil de probe.

Un alt factor urmărit a fost influenţa concentraţiei reactivului, constatîndu-se că, utilizînd un exces de reactiv de 50 de ori mai mare, decît cantitatea de aluminiu, absorbanţa se menţine constantă.

Pentru a studia influenţa acidului boric şi a glicerinei asupra absorbanţei, la 1 ml soluţie apoasă de aluminiu, de concentraţie 10^{-4} moli/l, se adaugă 1—5 ml soluţie hematoxilină 10^{-4} moli/l, soluţie de glicerină (1:1 cu apă), ce are rolul de stabilizant, şi soluţie de acid boric 10% în hidroxid de amoniu 9,5%, ce are rolul de a face ca excesul de hematoxilină să devină incolor. Volumul probei supusă spectrofotometrării, faţă de o probă martor, se diluează cu apă distilată, pînă la 10 ml. Din tabelul 3, rezultă că 0,25—0,5 ml soluţie de acid boric este suficientă pentru distrugerea excesului de hematoxilină şi

Tabelul 3

INFLUENȚA GLICERINEI ȘI A ACIDULUI BORIC

Al^{3+}, ml	Hematoxilină, ml	Glicerină, 1 ml		Glicerină, 2 ml					
		H_3BO_3, ml	A	H_3B_3O, ml	A	H_3BO_3, ml	A	H_3BO_3, ml	A
1	1	0,25	0,19	0,25	0,18	0,5	0,18	1	0,12
1	2	0,25	0,24	0,25	0,23	0,5	0,24	1	0,15
1	3	0,25	0,28	0,25	0,28	0,5	0,28	1	0,19
1	4	0,25	0,28	0,25	0,28	0,5	0,28	1	0,18
1	5	0,25	0,28	0,25	0,28	0,5	0,28	1	0,17

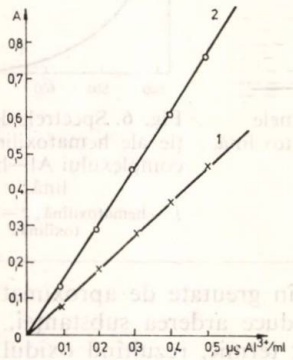


Fig. 7. Influența ordinii de adăugare a reactivelor asupra absorbanței:
1 — adăugarea glicerinei după carbonatul de amoniu; *2* — adăugarea glicerinei înaintea carbonatului de amoniu.

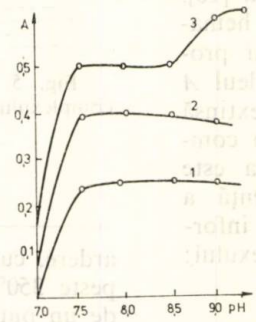


Fig. 8. Influența *p*H-ului asupra absorbanței complexului dintre aluminiu și hematoxilină:
1 — $[Al^{3+}] = 0{,}2\mu$ g/ml; *2* — $[Al^{3+}] = 0{,}3$ μg/ml; *3* — $[Al^{3+}] = 0{,}4$ μg/ml

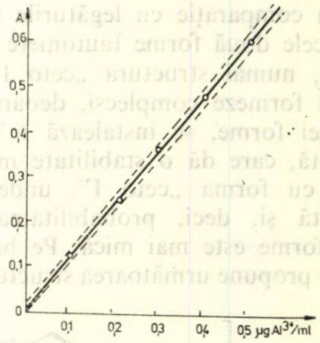


Fig. 9. Curba de etalonare pentru determinarea spectrofotometrică a aluminiului cu hematoxilină.

1—2 ml soluție de glicerină este suficientă pentru stabilizarea culorii.

Datele experimentale dovedesc (fig. 7) o dependență a absorbției de ordinea de adăugare a soluției de glicerină și a soluției de carbonat de amoniu. Adăugarea la mediul de reacție a glicerinei înaintea carbonatului de amoniu are ca efect o mărire a absorbanței. Această ordine de adăugare a reactivilor împiedică precipitarea aluminiului sub formă de hidroxid.

Alegerea unui *p*H = 7,5—8,5 asigură o absorbanță maximă a complexului aluminiu—hematoxilină (fig. 8).

Curba de etalonare. Într-o serie de eprubete cu dop rodat se pipetează cantități variabile de soluție de aluminiu (1—5 μg), se adaugă, în fiecare eprubetă, cîte 2 ml soluție de glicerină (1: 1), și 1 ml soluție de carbonat de amoniu (9,6%). Se agită eprubetele și, apoi, se adaugă 2 ml soluție de hematoxilină (0,1%), după care probele se lasă în repaus 15 min., se adaugă 1 ml soluție de acid boric (10%, în hidroxid de amoniu 9,5%) și apă distilată, pînă la 10 ml. După 2—3 min., apare o colorație albastră, stabilă, ce se spectrofotometrează la 620 nm. Curba etalon (fig. 9) respectă legea Lambert-Beer, în domeniul 0,1—0,5 μg/ml, coeficientul molar de absorbție este de $3{,}57 \cdot 10^4$, ceea ce asigură o bună sensibilitate. Interferă Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}. Metoda a fost aplicată la determinarea aluminiului din alimente, ape, medicamente etc,, dînd rezultate satisfăcătoare.

Concluzii

Rezultatele analizelor chimice și fizico-chimice au permis elucidarea structurii complexului dintre aluminiu și hematoxilină. Complexul corespunde unui raport molar de combinare de 1: 3, avînd o stabilitate bună.

S-a elaborat o metodă spectrofotometrică sensibilă, de determinare a aluminiului cu hematoxilină. Legea Lambert-Beer se respectă, în domeniul 0,1—0,5 μg/ml, coeficientul molar de absorbție este $3{,}57 \cdot 10^4$.

Bibliografie

1. GENTRY, C. H. R. și SHERRINGTON, L. G., Analyst, **75**, 1950, p. 17.
2. MOELLER, T. și COHEN, A. J., Anal. Chem., **22**, 1956, p. 1340.
3. HAAR, R. și UMLAND, F., Z. Anal. Chem., **191**, 1962, p. 81.
4. AKIMOV, V. K., BUSEV, A. I. și ZHGENTI, K. A., Zh. Anal, Kim., **27**, 1972, p. 1941.
5. KLEINER, K. E. și MARKOVA, L. V., Zh. Analit. Khim., **8**, 1953, p. 279.
6. IWANTSCHEFF, G., Das Dithizone und seine Anwendung in der Mikro-und Spurenanalyse, Springer Verlag, Weinheim, 1972, p. 124 și p. 189.
7. PARKER, C. A. și GELDARD, A. P., Anal. Chim. Acta, **4**, 1956, p. 517.
8. ONISHI, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 1957, p. 567.
9. ONISHI, H. și SANDELL, E. B., Anal. Chim. Acta, **13**, 1955, p. 159.
10. LUKE, C. I., Anal, Chem., **31**, 1959, p. 1680.
11. HOWELL FURMAN, Standard Methods of Chemical Analysis, Sixth. Edition, vol. I, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1962, p. 41.
12. KNUDSON, W. H., MELOCHE, W. V. și CHANCEY, J., Ind. Eng. Chem., **11**, 1939, p. 715.
13. POPA, G. și MOLDOVEANU, S., Analiză chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică, București, 1969, p. 108.
14. IRVING, K. M. și ROSSOTTY, G. J. C., Analyst, **77**, 1952, p. 801
15. SOLODOVNIKOV, P. P., Zh. Analit. Kim., **16**, 1961, p. 237.
16. ANTONOVICH, V. P., Zh. Anal. Khim., **27**, 1972, p. 100.

Intrat în redacție: 21.II.1983

COSTEL SÂRBU
CONSTANTIN MĂRUȚOIU
CANDIN LITEANU

Separarea și detecția unor pesticide organofosforice prin cromatografie pe strat subțire

C.Z.: 543.544:632.9

În lucrare, se prezintă rezultatele obținute printr-o nouă metodă de detecție a pesticidelor organofosforice, folosind ca reactiv de vizualizare o soluție alcoolică 0,1—0,2% de galben pinacryptol (pinacryptol yellow). În urma pulverizării cu această soluție, pesticidele studiate apar sub formă de spoturi galbene, pe fondul strălucitor al plăcii în lumină ultravioletă (λ = 254 nm, λ = 366 nm). Folosind ca fază mobilă un amestec ternar pe bază de eter de petrol, benzen, acetat de etil, s-a separat și s-a evidențiat un număr mare de pesticide organofosforice, la limita de detecție vizuală de 10—0,1 μg/spot.

The results obtained by use of a new detection technique for organophosphoric pesticides are presented. A solution of pinacryptol yellow in EtOH (0.1—0.2%) is used as reagent for visualization. After spraying with this reagent the pesticides in study appear in form of yellow spots on the bright base of the plates in UV light (λ = 254 nm, λ = 366 nm). A ternary mixture of petrol ether-benzene-ethyl acetate is used as mobile phase, permitting the separation of great number of organophosphoric pesticides with a visual detection limit of 10—0.1 μg per spot.

В работе излагаются результаты, полученные новым методом обнаружения органофосфорных пестицидов. Метод основан на применении в качестве реактива визуализации спиртового раствора 0,1—0,2% пинакриптола желтого (pinacryptol yellow). При брызгивании этим раствором изученные пестициды проявляются в виде желтых пятен на блестящем фоне пластинки в ультрафиолетовом свете (γ=254 нм, γ=336 нм). Применяя в качестве подвижной фазы тройную смесь на основе петролейного эфира, бензола, этилацетата было разделено и идентифицировано большое число органофосфорных пестицидов на границе визуального обнаружения, равной 10—0,1 μг/пятно.

Pătrunderea pesticidelor organofosforice într-un ritm impresionant în practică se datorește, pe de o parte, ușurinței de producere a acestora, iar pe de altă parte, reputației lor de produse „fără remanență", cu descompunere rapidă. Acest fapt se confirmă, însă, numai în cazul suprafețelor expuse luminii solare, în primul rînd al frunzelor plantelor cultivate. Pătrunse în sol, plante sau apă, ele pot rămîne nedescompuse foarte mult timp. Avînd în vedere toxicitatea mult mai mare a pesticidelor organofosforice, față de cele organoclorurate, de exemplu, precum și necunoașterea produșilor de degradare, controlul riguros al drumului sol—plantă—animal—om urmat de pesticide sau de produșii rezultați prin descompunere se impune cu strictă necesitate.

Detecția, identificarea și determinarea cantităților de pesticide constituie probleme importante în multe laboratoare de toxicologie, analiza reziduurilor de pesticide făcîndu-se pe probe de sol, apă, plante, fructe, uleiuri, țesuturi de animale [1, 2].

Rolul cromatografiei pe strat subțire în analiza pesticidelor a crescut foarte mult, în ultimii ani, datorită caracterului mai general al acestei metode, rapidității, ușurinței de folosire și, mai ales, datorită posibilităților foarte largi de vizualizare, aceasta fiind acceptată ca o tehnică eficientă pentru detecția și determinarea unor cantități foarte mici din majoritatea pesticidelor. Probabil, din acest motiv un număr foarte mare de lucrări din literatura de specialitate [3, 4] se ocupă cu analiza pesticidelor.

Rezultatele cele mai bune, în ceea ce privește cromatografia pe strat subțire, au fost obținute pe silicagel sau alumină, ca faze staționare, dar și pe alți adsorbanți, cum ar fi pămîntul diatomitic (kieselgur), oxidul de magneziu, poliamida [5], gelul de Sephadex-20 [6], carbonatul bazic de zinc [7] sau florisilul [8], care au fost utilizați cu succes.

Metoda recomandată în 1975 cu fază staționară pentru cromatografia pe strat subțire, utilizează fie alumina *G*, impregnată cu 15—20% dimetilformamidă, fie sili-

Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca.
Chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof. dr. chim. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

cagelul, şi, ca fază mobilă, metilciclohexanul, pentru alumină, iar pentru silicagel, un amestec pe bază de 2,2,4-trimetilpentan, acetonă şi cloroform [9]. Cu toate acestea, cele mai utilizate faze mobile în vederea separării pesticidelor au fost cele pe bază de solvenţi nepolari, hexan, heptan, benzen etc.

În ceea ce priveşte detecţia pesticidelor organofosforice, metodele analitice se bazează pe pulverizarea plăcii de alumină cu o soluţie 0,2% de tetrabromfenolftaleină în eter etilic, urmată de o stropire cu azotat de argint şi, în final, cu acid citric. Pentru silicagel, pulverizarea se face cu o soluţie 2% *p*-nitrobenzilpiridină în acetonă. Se încălzeşte, după care se stropeşte cu o soluţie de 10% tetraetilpentamină în acetonă. O altă metodă se bazează pe reacţia de inhibare a colinesterazei, fiind una dintre cele mai specifice metode de detecţie. Pentru detecţia în vizibil, alte metode folosesc soluţii de pulverizare pe bază de clorură de paladiu [10, 11], azotat de argint [2, 12], rodamină B urmată de expunerea la vapori de brom [1], sau pe bază de 2,6-diclor- sau 2,6-dibrombenzochinon-4-clorimină DBQC [13], cînd limita de detecţie a fost de 0,1—0,2 μg/spot.

Metode mai recente de absorbţie în ultraviolet a pesticidelor organofosforice se bazează fie pe soluţii de fluoresceină sau 4-metilumbeliferonă [12], fie pe proprietăţile complexante ale pesticidelor organofosforice cu diferite metale. În acest din urmă caz, placa se supune bromurării, după care se pulverizează cu soluţia unei cloruri metalice ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), ca apoi, în final, să se pulverizeze cu un agent chelatizant, de exemplu, morin [14]. Plăcile pe bază de silicagel fluorescent, deşi au fost folosite [7, 14], nu constituie o metodă promiţătoare din cauza absorbţiei slabe în ultraviolet a pesticidelor organofosforice.

În această lucrare s-a utilizat o nouă metodă de absorbţie a pesticidelor organofosforice în lumină ultravioletă, folosind o soluţie de galben pinacryptol (pinacryptol yellow) pe straturi de silicagel R şi silicagel F_{254}(Merck). S-au folosit, de asemenea, straturi de silicagel R cu 5% TiO_2, deoarece s-a observat că pe straturi de acest tip spoturile migrează mult mai compact, comparativ cu cele două straturi amintite anterior.

Partea experimentală

S-au preparat straturi subţiri cu o grosime de 0,25 mm, depuse pe plăci de sticlă cu dimensiunile de 20×20 cm, folosind silicagel R (Institutul de Chimie, Cluj-Napoca), silicagel F_{254}(Merck), precum şi silicagel R impregnat cu 5% TiO_2, şi un liant pe bază de amidon: agar—agar (1:1) în proporţie de 1%. Developările s-au efectuat în atmosferă de azot, timp de 20 min, prin tehnică ascendentă, folosind ca fază mobilă un amestec de eter de petrol: benzen: acetat de etil (50:15:5, v/v/v). Pesticidele studiate sînt redate în tabelul 1, împreună cu structura lor chimică, denumirea chimică şi denumirea comercială.

Soluţiile-standard 0,1% în metanol, cu excepţia etilparationului, care s-a dizolvat în eter de petrol, şi

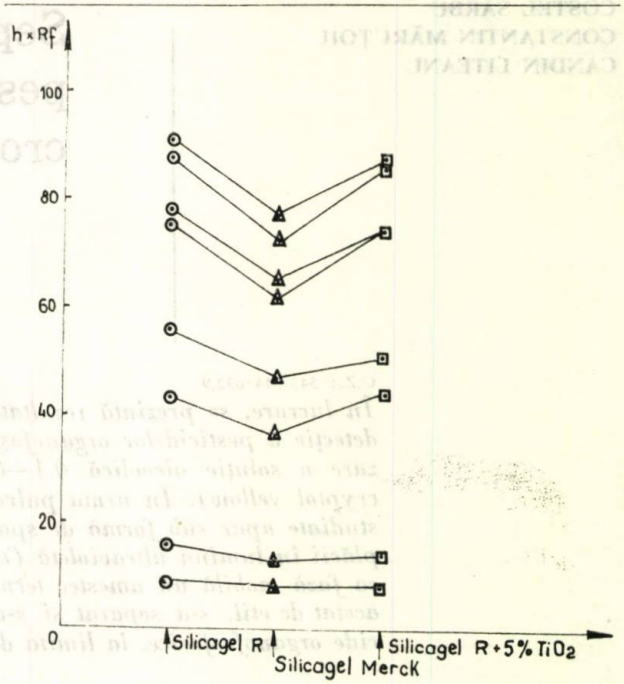


Fig. 1. Valorile $h \times R_f$ ale pesticidelor organofosforice separate pe plăci de silicagel R, silicagel Merck şi plăci de silicagel R + 5% TiO_2.

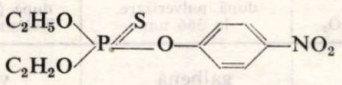
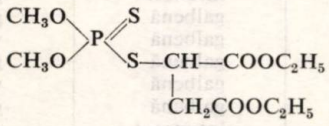
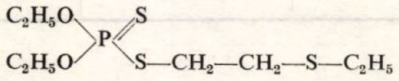
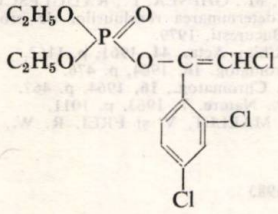
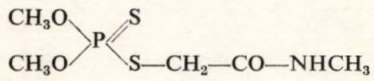
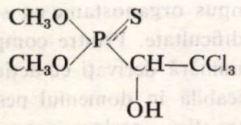
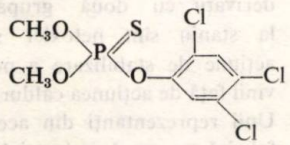
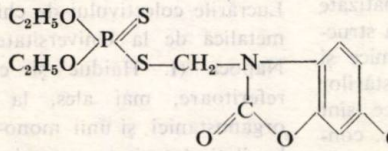
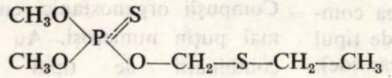
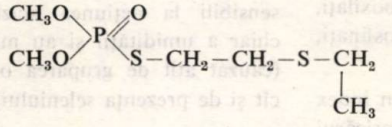
a produsului Zolone, care s-a dizolvat în cloroform, s-au pipetat pe placă cu ajutorul unei micropipete Brand. Toţi solvenţii utilizaţi au fost obţinuţi de la „Reactivul"-Bucureşti. Timpul de developare a fost de 15 min pentru plăcile de tip Merck şi de 20 min pentru plăcile cu silicagel R şi silicagel R impregnat cu 5% TiO_2, pentru o distanţă de migrare de 10 cm. După developare, plăcile se lasă în nişă 5 min, după care se pulverizează cu soluţia de galben pinacryptol 0,1% în alcool—apă (1:1 v/v) şi se examinează imediat la lumină ultravioletă, atît la 366 nm, cît şi la 254 nm, folosind o lampă UV de tip Camag. Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 2.

Discuţii şi concluzii

Aşa cum se vede în tabelul 2, cu excepţia disulfotonului şi a compuşilor 9 şi 10, care apar sub forma unor spoturi întunecate, toţi ceilalţi compuşi apar sub forma unor spoturi galbene pe un fond strălucitor atît la 366 nm, cît şi la 254 nm. Cu timpul, spoturile dispar. Dacă, însă, plăcile se ţin în etuvă la 140°C, timp de 5—10 min, spoturile se intensifică şi devin de culoare verde (compuşii 1, 2, 5, 7), gri (compuşii 3, 4, 8, 10) şi galbenă (compuşii 6 şi 9). Separările cele mai bune au fost obţinute pe plăcile cu silicagel R şi silicagel F_{254} (Merck). Deşi spoturile apar mult mai compact pe plăcile cu silicagel R impregnat cu 5% TiO_2, separarea este mai puţin reuşită, aşa cum se poate vedea şi în figura 1. Prin această metodă, simplă, folosind ca fază mobilă un amestec ternar pe bază de eter de petrol, benzen şi acetat de etil şi un nou reactiv de vizualizare, care constă dintr-o soluţie alcoolică de galben pinacryptol, s-a separat şi s-a evidenţiat un număr mare de pesticide organofosforice, la limita de detecţie vizuală de 10—0,1 μg/spot.

Tabelul 1

PESTICIDELE ORGANOFOSFORICE STUDIATE

Nr. crt.	Formula chimică	Denumirea chimică	Denumirea comercială
1		0,0-dietil-*o*-(*p*-nitrofenol)-tiofosfat	Paration, Tiofos
2		0,0-dimetil-S-(1,2-dicarbetoxi-etil)-ditiofosfat	Melation, Carbetox
3		0,0-dietil-S-(2-etiltioetil)-ditiofosfat	Disulfoton, Tiodimeton
4		0,0-dietil-0-(2-clor-1-(2,4-diclorfenil)-vinilfosfat	Birlane Clorfenvinfos
5		0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamilmetil)ditiofosfat	Dimetoat, Rogor
6		0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloretil)fosfonat	Triclorfon, Dipterex
7		0,0-dimetil-0-(2,4,5-triclorfenil)-tiofosfat	Fenilclorofos, Metafos
8		0,0-dietil-S-(2-oxo-6-clor-2H-benzoxazolinil-3)metil ditiofosfat	Zolone, Fosalon
9		0,0-dimetil-0-(2-etiltioetil)-tiofosfat	Metasistox
10		0,0-dimetil-S-(2-etiltioetil)-tiolfosfat	Metasistox

Tabelul 2

VALORILE $h \times R_f$ ŞI CULORILE PESTICIDELOR ORGANOFOSFORICE SEPARATE PE PLĂCI CU SILICAGEL F_{254} (MERCK), SILICAGL R ŞI SILICAGEL R IMPREGNAT CU 5% TiO_2 FOLOSIND CA FAZĂ MOBILĂ ETER DE PETROL–BENZEN–ACETAT DE ETIL (50:15:5, v/v/v)

Nr. crt.	Denumirea compusului	$h \times R_f^*$			Culoarea în UV	
		Silicagel F_{254}	Silicagel R	Silicagel R + 5% TiO_2	după pulverizare, la 366 nm	după pulverizare şi încălzire la 366 nm
1	Etilparation	62	78	74	galbenă	verde
2	Malation	37	43	44	galbenă	verde
3	Disulfoton	72	91	86	întunecat	gri
4	Clorfenvinfos	13	16	14	galbenă	gri
5	Dimetoat	0	0	0	galbenă	verde
6	Dipterex	0	0	0	galbenă	galbenă
7	Fenilclorofos	77	88	87	galbenă	verde
8	Zolone	47	56	51	galbenă	gri
9	Metasistox 0	65	75	74	întunecat	galbenă
10	Metasistox S	8	9	8	întunecat	gri

$h \times R_f^* = 100 \times R_f$

Bibliografie

1. TEWARI, S. N. şi HARPLANI, S. P., Mikrochim. Acta, 1973, p. 321.
2. STEFANAC, F., STENGL, B. şi VASILIC, Z., J. Chromatog., **124**, 1976, p. 127.
3. ABBOTT, D. C. şi EGAN, H., Analyst, **92**, 1967, p. 475.
4. RUZICKA, J. H. A. şi ABBOTT, D. C., Analyst, **20**, 1973, p. 1261.
5. WANG, R. T. şi CHOU, S. S., J. Chromatog., **42**, 1969, p. 416.
6. RUZICKA, J. H. A., THOHSON, J., WHEALD, B. B. şi WOOD, N. F., J. Chromatog., **34**, 1968, p. 14.
7. REICHLING, J. H. şi EGGER, K., Z. Anal. Chem., **264**, 1974 p. 124.
8. HAMILTON, D. J. şi SIMPSON, B. W., J. Chromatog., **39**, 1969, p. 186.
9. GRON, E., CICOTTI, M., GHINEA, L., RĂDULESCU, V. şi GOGA E., „Metode pentru determinarea reziduurilor de produse fitofarmaceutice" Ed. Ceres, Bucureşti, 1979.
10. RAMBER, J., Helv. Chim. Acta., **44**, 1961, p. 1162.
11. SALAME, M., J. Chromatog. **16**, 1964, p. 476.
12. STANLEY, C. W., J. Chromatog., **16**, 1964, p. 467.
13. BRAITHWAIT, D. P., Nature, **7**, 1963, p. 1011.
14. BELLIVEAN, P. E., MALLET, V. şi FREI, R. W., J. Chromatog., **48**, 1970, p. 478.

Intrat în redacţie: 19.IV.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sn. Organotin Compounds. Part 9. Triorganotin-Sulphur Compounds. Part 10. Mono- and Diorganotin-Sulphur Compounds. Organotin-Selenium and Organotin-Tellurium Compounds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Sn. Compuşi organostanici. Fascicula 9. Compuşi triorganostanici cu sulf. Fascicula 10. Compuşi mono- şi diorganostanici cu sulf. Compuşi organostanici cu seleniu şi compuşi organostanici cu telur.** Ed. Springer Verlag, Berlin, 1982, 276 pag.; 1983, 352 pag.

În completarea seriei de volume din cadrul tratatului Gmelin, consacrate compuşilor organostanici, fasciculele 9 şi 10 prezintă compuşii cu sulf, seleniu şi telur. Unii compuşi cu sulf prezintă un interes deosebit, datorită aplicaţiilor ca stabilizatori pentru policlorura de vinil ceea ce a determinat apariţia unui volum foarte mare de literatură referitoare la acest tip de compuşi. Fascicula 9 începe cu cîteva pagini care cuprind liste bibliografice referitoare la compuşii organometalici, în general, compuşii organometalici ai elementelor din grupa a IV-a şi, apoi, la compuşii organostanici cu sulf; ceea ce oferă o foarte utilă sursă de informare. Deosebit de importantă este lista bibliografică referitoare la toxicologia compuşilor organostanici şi aplicaţiile lor ca pesticide, stabilizatori pentru PVC şi altele.

Capitolul despre compuşii triorganostanici cu sulf tratează derivaţii de tipul R_3Sn—SR' (mercaptide), R_3Sn—SC(O)R' (monotiocarboxilaţi), R_3Sn—SC(S)R' (ditiocarboxilaţi) şi compuşi înrudiţi, ca ditiocarbamaţi, xantogenaţi, R_3Sn—SP(S)$(OR')_2$ (ditiofosfaţi). Grupările organice R şi R' pot fi extrem de variate, ceea ce dă naştere unui număr imens de combinaţii posibile. Sînt sistematizate datele din literatură referitoare la structura, sinteza şi proprietăţile chimice şi fizice, precum şi rezultatele testărilor biologice. Multe constante fizice sînt prezentate sub formă de tabele, concentrînd astfel un volum însemnat de informaţii.

Fascicula 10 continuă prezentarea compuşilor cu sulf, tratînd derivaţii de tipul $R_2Sn(SR')_2$ şi $RSn(SR')_3$ (mercaptide), $R_2SnX(SR')$ (halogenomercaptide) şi alţi compuşi înrudiţi, cu grupări funcţionale diferite (tiocarboxilaţi, ditiocarboxilaţi, xantogenaţi, ditiofosfaţi, ditiofosfinaţi, ditiocarbamaţi etc.).

Ambele fascicule se încheie cu un index de formule, care permit găsirea oricărui compus organostanic cu sulf, fără nici o dificultate. Printre compuşii cu sulf, se numără derivaţi cu acţiune biologică-aplicabilă în domeniul pesticidelor, caracteristică acelora care conţin trei grupări organice la atomul de staniu; derivaţii cu două grupări organice la staniu sînt netoxici şi manifestă acţiune de stabilizare a policlorurii de vinil faţă de acţiunea căldurii şi a luminii. Unii reprezentanţi din această clasă se fabrică pe scară industrială şi se aplică în cantităţi însemnate.

Lucrările colectivului de chimie organometalică de la Universitatea din Cluj-Napoca (I. Haiduc şi colaboratorii) referitoare, mai ales, la ditiofosfaţii organostanici şi unii mono- şi ditiocarboxilaţi sînt citate extensiv, în ambele fascicule.

Compuşii organostanici cu seleniu sînt mai puţin numeroşi. Au fost descrise combinaţii de tipul R_3Sn—SeR', $R_2Sn(SeR')_2$ şi $RSn(SeR')_3$. Mulţi au fost preparaţi abia în ultimii ani, sînt sensibili la acţiunea acizilor slabi şi chiar a umidităţii şi au miros neplăcut (cauzat atît de gruparea organostanică, cît şi de prezenţa seleniului).

I. HAIDUC

JULIETA FLOREA
DAN ROBESCU
TUDOREL PETROVICI
SZABOLCS LANYI
ATILA VEREŞTOY
CRISTINA HAJDU
IONEL CONSTANTINESCU

Metodologie pentru testarea aeratoarelor mecanice utilizate la staţiile de epurare a apelor reziduale

C.Z.: 628.543:681, 142–52

Problema alegerii celui mai adecvat utilaj de aerare, caracterizat de un consum redus de energie electrică, la aceleaşi performanţe de aerare, este o necesitate de prim ordin pentru optimizarea proceselor de epurare biologică cu nămol activ, larg utilizate în tehnica actuală. Metodologiile actuale de testare a utilajelor de aerare nu iau în consideraţie fenomenul fizico-chimic complex care provoacă transferul de oxigen din aer în apă, corelarea factorilor hidrodinamici cu cei chimici. Autorii propun o nouă metodologie de testare a utilajelor de aerare, bazată pe fenomenul fizico-chimic de transfer al oxigenului din aer în apă, corelînd măsurătorile hidrodinamice ale mişcării induse cu cele de oxigenare şi reuşind, astfel, să se dea relaţii eficiente de calcul al capacităţii de oxigenare, pentru un aparat de aerare.

The problem of the choice of the best equipment for aeration characterized by a reduced consumption of electrical energy, at the same aeration performances, is the first necessity in the optimization of the active sludge byological treatment, with a large utilisation in the actual technique. The actual methodology for tesing the aeration equipment does not consider the physico-chemical complex phenomenon which determines the transfer of the oxygen from air into water, the correlation between the hydrodynamical factors and the chemical ones. The authors propose a new methodology for testing the aeration equipment based on the physico-chemical phenomenon of the oxygen transfere from air into water correlating the hydrodynamical measurements of the induced movement with the oxygenation ones getting so efficient relationship to compute the oxygenation capacity for an aeration equipment.

Выбор наиболее эффективного оборудования аэрации, с пониженным расходом электроэнергии при заданной способности аэрации, является первостепенной необходимостью для оптимизации широко применяемых в современной технике процессов биологической очистки активной грязью. Сегодняшные методы испытания оборудования аэрациие учитывают комплексное физикохимическое явление, приводящее к переносу кислорода из воздуха в воду, и коррелирование гидродинамических факторов с химическими. Авторы предлагают новую методику испытания оборудования аэрации, основанную на физико-химическом явлении перехода кислорода из воздуха в воду, коррелируя гидродинамические измерения индуцированного движения с измерениями окисления. Тем самым удается вывести эффективные соотношения расчёта мощнос тиокисления аппарата аэрации.

Procedeul de epurare biologică cu nămol activ, larg utilizat în tehnica actuală, datorită multiplelor sale avantaje tehnico-economice, nu poate fi conceput fără consum de oxigen, care este asigurat prin transferul acestuia din aer în apă, cu ajutorul diferitelor tipuri de utilaje de aerare. Evident, problema alegerii celui mai adecvat utilaj de aerare, caracterizat printr-un consum redus de energie electrică, la aceleaşi performanţe de aerare, este o necesitate de prim ordin, pentru optimizarea proceselor de epurare biologică.

Pentru compararea, din punct de vedere tehnico-economic, a diferitelor sisteme de aerare, este util să se stabilească metodologia unitară de testare, ceea ce va duce, în final, la alegerea, de către proiectant, a utilajului cu performanţe tehnologice şi economice superioare.

În literatură, se descriu mai multe metode de testare a capacităţii de oxigenare, unele folosind regimul staţionar de lucru al aeratorului, altele, regimul nestaţionar.

În regim staţionar, aeratorul funcţionează în condiţiile reale ale epurării biologice cu nămol

Prof. dr. ing. JULIETA FLOREA, dr. ing. DAN ROBESCU, şi mat. TUDOREL PETROVICI, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Energetică.
Dr. ing. SZABOLCS LANYI, ing. ATILA VEREŞTOY, ing. CRISTINA HAJDU şi prof. dr. ing. IONEL CONSTANTINESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

activ, consumul de oxigen determinîndu-se prin diferența de concentrație dintre oxigenul conținut în aerul introdus în bazin și oxigenul conținut în gazul care părăsește bazinul. Metoda este greu aplicabilă, din cauza dificultăților de captare a gazului efluent.

Metodele cel mai des utilizate pentru caracterizarea sistemelor de aerare sînt cele în regim nestaționar, avînd la bază, ca termen de referință, variația proprietăților sistemului lichid, în timp.

Ca mediu lichid, se poate folosi fie mediul bioactiv (apă — nămol activ), fie un mediu biologic inactiv.

În primul caz, metoda de testare efectuîndu-se asupra mediului bioactiv, deci, în condițiile reale de funcționare a sistemului de aerare, consumul de oxigen rezultat este cel real. Metoda este dezavantajoasă pentru compararea diverselor sisteme de aerare, datorită unor incertitudini, privind determinarea imprecisă a punctului de zero și a concentrației de saturație.

Lucrînd în mediu inactiv, metoda are avantajul posibilității de a compara valorile numerice, obținute, ale capacităților de oxigenare ale diferitelor aeratoare, aceste valori neavînd o semnificație reală, în condiții bioactive, dar avînd certitudinea reproductibilității.

Drept mediu acceptor de oxigen, se poate folosi fie o soluție reducătoare (soluție de sulfit de sodiu, în prezență de ioni de cobalt sau cupru, utilizați drept catalizatori), fie apă de rețea.

În cazul folosirii, drept mediu acceptor, a soluției de sulfit de sodiu, exprimarea rezultatelor va fi mai simplă, viteza de absorbție a oxigenului fiind, practic, constantă în timp, concentrația în oxigen a apei fiind, constant, nulă. Dezavantajul metodei constă în faptul că reacția dintre oxigen și sulfitul de sodiu este influențată sensibil, în anumite condiții, de temperatura scăzută, devenind prea lentă și avînd o viteză mult mai mică decît viteza de absorbție a oxigenului, fapt care duce la denaturarea valorilor capacității de oxigenare.

Metoda determinării capacității de oxigenare a aeratoarelor în apă de rețea elimină acest dezavantaj, dar prezintă inconvenientul variației în timp a vitezei de oxigenare, odată cu creșterea concentrației de oxigen.

Pornind de la aceste considerente, în lucrare se prezintă o metodologie de calcul și de interpretare a rezultatelor experimentale, care să permită caracterizarea diferitelor tipuri de aeratoare, în mod unitar și în deplină concordanță cu realitatea.

Determinarea capacității de oxigenare a apei de rețea prin metoda nestaționară

Principiul metodei constă în măsurarea vitezei de oxigenare a apei de rețea, începînd cu un conținut de oxigen nul al acesteia, pînă la concentrația de saturație.

Concentrația zero a oxigenului se va regla prin adăugarea unui exces de sulfit de sodiu (în prezența unui catalizator, de exemplu ioni de cobalt) pentru consumarea oxigenului dizolvat în apa inițială. Excesul de sulfit se va consuma prin introducerea unei cantități de oxigen, considerînd drept moment inițial la determinărilor momentul premergător apariției

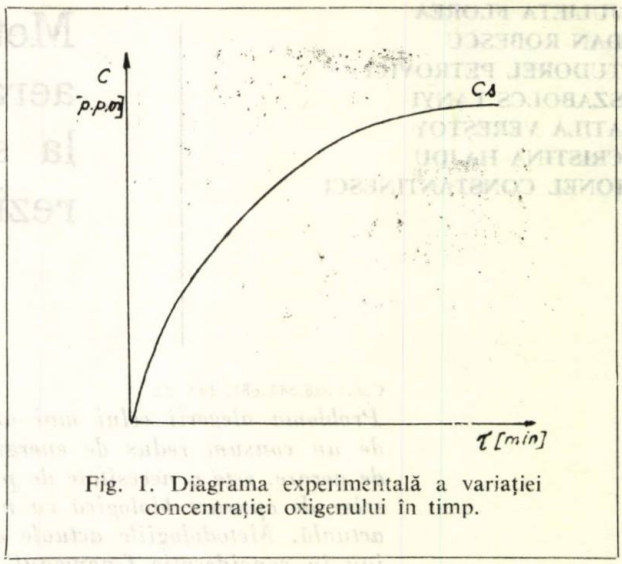


Fig. 1. Diagrama experimentală a variației concentrației oxigenului în timp.

primei cantități de oxigen dizolvat, nereacționat cu sulfitul de sodiu.

Se poate considera că viteza de oxigenare (viteza procesului de absorbție a oxigenului) este proporțională cu forța motrice de absorbție:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = v_0 = k\,(C_s - C) = k \cdot D \qquad (1)$$

unde: C este concentrația oxigenului în apă, la un moment τ; C_s — concentrația de saturație a oxigenului în apă (dependentă de temperatură, compoziția chimică a apei și presiunea parțială a oxigenului în aer); D — deficit de oxigen, diferența pînă la valoarea de saturație; k — constanta de viteză (coeficientul de oxigenare), dependentă de temperatură și caracteristicile funcționale ale aeratorului; v_0 — viteza de oxigenare, exprimată ca derivată a concentrației oxigenului, în raport cu timpul. Constanta de viteză, k, fiind singura mărime ce include parametrii funcționali ai aeratorului, caracterizează puterea de oxigenare a acestuia.

Aceasta se poate exprima fie ca panta dreptei reprezentate prin ecuația (1), fie prin prelucrare matematică. Reprezentarea grafică a ecuației (1) se obține prin derivarea grafică a $C = f_1(\tau)$, ridicată experimental (fig. 1).

În prima etapă, se obține curba derivată în raport cu timpul $\frac{\partial C}{\partial \tau} = f_2(\tau)$ (fig. 2 a), iar în cea de-a doua etapă, curba cu abscisă, schimbată pentru $\frac{\partial C}{\partial \tau} = f_3(C)$ (fig. 2b).

Panta acestei curbe, în intervalul $(C_1 - C_2)$, unde $C_1 = 0{,}2\,C_s$; $C_2 = 0{,}8\,C_s$, putînd fi considerată constantă, conduce la obținerea coeficientului vitezei de oxigenare:

$$k = \frac{v_1 - v_2}{C_1 - C_2},\ \text{min}^{-1} \qquad (2)$$

Mai simplu, se poate ajunge la valoarea lui „k" prin reprezentarea datelor experimentale într-o diagramă de formă integrată a ecuației (1), exprimînd

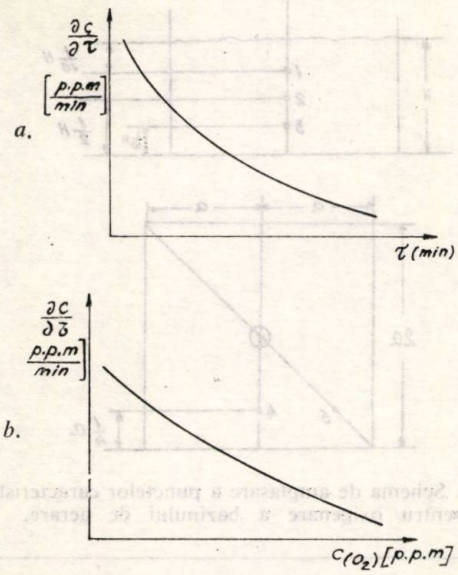


Fig. 2. Variația vitezei de oxigenare în timp (*a*) și cu concentrația oxigenului (*b*).

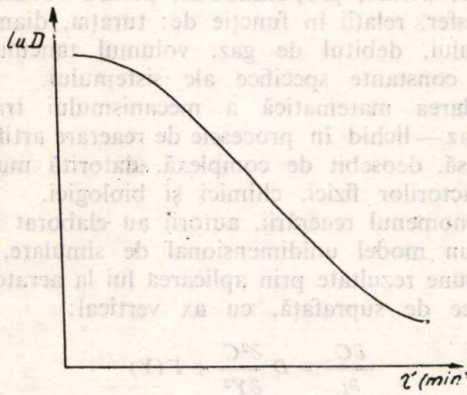


Fig. 3. Reprezentarea deficitului de oxigen cu timpul, în diagramă semilogaritmică.

o variație liniară a logaritmului deficitului de oxigen „*D*" cu timpul (fig. 3):

$$\ln D = k\tau + \ln C_s \qquad (3)$$

Considerînd liniaritatea relației satisfăcătoare în domeniul 0,2 C_s — 0,8 C_s, valoarea coficientului vitezei de oxigenare rezultă din relația:

$$k = \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{\tau_1 - \tau_2}, \ \text{min}^{-1} \qquad (4)$$

Pentru caracterizarea funcționalității aeratorului, se folosește, drept măsură, capacitatea de oxigenare (*C.O.*), definită prin cantitatea de oxigen introdusă în apă, în unitatea de timp, în condiții-standard (apă de rețea, la 10°C).

Din relația (1), rezultă viteza procesului de aerare (*k* fiind determinat experimental pentru apa de rețea, $C = 0$; $C_{ss} = 11{,}25$ mg/l — concentrația de saturație standard a oxigenului în apă):

$$v_0 = k \cdot C_{ss}, \ \frac{\text{mg O}_2}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

sau, în alte unități:

$$v_0 = 0{,}06 \cdot C_{ss} \cdot k, \ \frac{\text{kg O}_2}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

Pentru un bazin de aerare de volum dat (V[m³]), capacitatea de oxigenare este:

$$C \cdot O. = 0{,}06.24.C_{ss} \cdot k \cdot V = 16{,}2 \cdot k \cdot V, \ \frac{\text{kg O}_2}{24\ \text{h}} \qquad (5)$$

În cazul efectuării determinărilor în afara condițiilor-standard, se aplică corecțiile corespunzătoare:

a) variației de temperatură:

$$A = \sqrt{\frac{K_{10}}{K_T}}$$

Tabelul 1

VARIAȚIA COEFICIENTULUI „A" CU TEMPERATURA

t	5	10	15	20	25
A	1,09	1	0,91	0,83	0,76

b) variației presiunii parțiale a oxigenului, datorate variației presiunii atmosferice:

$$B = \frac{P_{at\,s}}{P_{ef}}$$

unde:

P_{ef} este presiunea barometrică efectivă;
$P_{at\,s}$ — presiunea atmosferică standard, 760 mm Hg.

Pentru caracterizarea costului oxigenului introdus în bazin, se folosește indicatorul de eficiență (netă sau brută) a aerării, reprezentînd raportul dintre capacitatea de oxigenare (*C.O.*) și cantitatea de energie (W) consumată (energia mecanică, pentru eficiența netă și energia electrică, pentru cea brută):

$$E = \frac{C.O.}{W}, \ \frac{\text{kg O}_2}{\text{kW.h}} \qquad (6)$$

Determinarea parametrilor hidrodinamici

Mișcarea apei, generată prin fenomenul de pompaj și indusă prin efectul rotațional al utilajului mecanic de aerare, condiționează desfășurarea procesului biologic cu nămol activ.

Determinarea debitului vehiculat de un aerator mecanic de suprafață se face prin explorarea cîmpului de viteze, în zona de aspirație de sub rotor, și integrarea distribuției de viteze, obținute pe secțiunea circulară.

Vitezele induse în diverse puncte de agregatul de aerare se determină prin măsurători efective, cu o micromorișcă hidrodinamică. Se obține, astfel, viteza medie în punctul respectiv (interesează, în special, punctele din zona adiacentă radierului). În general, valoarea de 15 cm/s este considerată ca valoare-prag, de depunere a flocoanelor de nămol activ.

Pentru caracterizarea regimului hidrodinamic al mişcării induse, se folosesc numerele Reynolds

a) relativ la rotor:

$$Re_r = \frac{n \cdot D^2}{\nu} \tag{7}$$

b) relativ la mişcarea din bazin:

$$Re_i = \frac{\overline{V} \cdot b \cdot L}{H \nu} \tag{8}$$

unde: H, L sînt adîncimea şi, respectiv, latura bazinului de aerare; b — imersiunea, considerată drept cotă verticală între gura de aerare a rotorului şi nivelul static al apei; n, D — turaţia şi diametrul rotorului; ν — viscozitatea cinematică a apei; $\overline{V}$ — media valorilor vitezei induse, în punctele de recoltare a probelor de oxigen.

Criteriile Reynolds, care definesc limita de curgere laminară pentru amestecătoare mecanice, similare, ca mod de funcţionare, cu aeratoarele cu rotor, au fost determinate experimental în gama $Re = 10 \ldots 20$. Măsurătorile efectuate asupra vitezelor induse şi asupra concentraţiei oxigenului dizolvat (tabelul 2), pe diverse verticale din bazinul de aerare, au arătat concordanţa dintre modurile de variaţie a celor două mărimi.

Tabelul 2

Punct	V, cm/s	$Re_i \cdot 10^{-4}$	O_2, p.p.m.
1	44,17	5,52	5,5
2	20,74	2,58	4,4
A 3	19,74	2,46	3,3
4	16,16	2,2	2,1
5	12,11	1,51	2,0
1	31,58	3,94	5,6
2	26,11	3,26	4,8
B 3	18,14	2,26	3,6
4	17,31	2,16	2,8
5	6,91	0,86	2,2

Se constată că, acolo unde vitezele sînt mari, deci gradul de turbulenţă este ridicat, concentraţia oxigenului dizolvat creşte mult mai repede decît în zonele cu mişcări hidrodinamice de intensitate redusă.

Pentru a justifica influenţa mişcărilor hidrodinamice este suficient să se arate că, în zonele cu mişcări induse, de mare intensitate, de exemplu, planul oblic, mediile concentraţiei de oxigen depăşesc cu 20÷40% pe cele din zona planului apotemei, unde mişcarea este mai redusă.

Corelarea datelor de oxigenare cu cele hidraulice

În calcularea capacităţii de oxigenare a aeratorului, după relaţia (5), nu se poate specifica, prin constanta vitezei de oxigenare, la ce punct al bazinului se referă viteza de oxigenare.

Există opinii [7] potrivit cărora punctele caracteristice, ale căror viteze de oxigenare pot fi generalizate pe întregul bazin, sînt cele de sub rotor (fig. 4). După alte opinii, [12] cele trei puncte trebuie completate cu încă două sau mai multe. S-au făcut unele

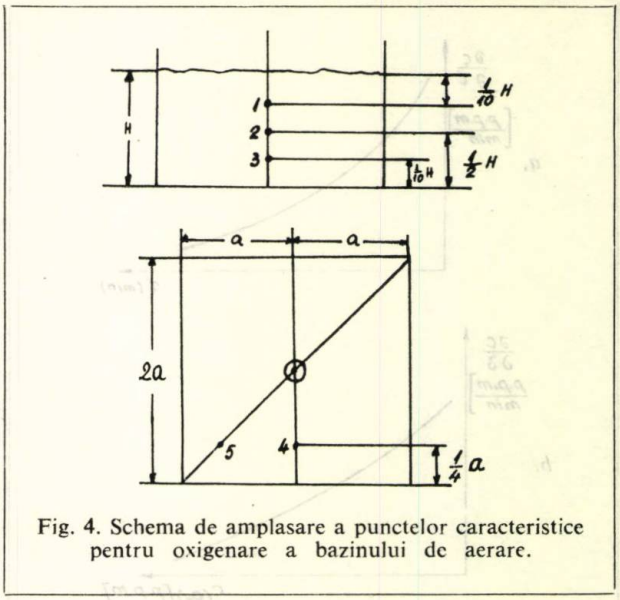


Fig. 4. Schema de amplasare a punctelor caracteristice pentru oxigenare a bazinului de aerare.

încercări de a lega procesul de transfer al oxigenului din aer în apă de parametrii hidrodinamici ai sistemului de aerare, propunîndu-se, pentru coeficientul de transfer, relaţii în funcţie de: turaţia, diametrul aeratorului, debitul de gaz, volumul tancului de aerare, constante specifice ale sistemului.

Simularea matematică a mecanismului transferului gaz — lichid în procesele de reaerare artificială este, însă, deosebit de complexă, datorită multitudinii factorilor fizici, chimici şi biologici.

În fenomenul reaerării, autorii au elaborat şi au testat un model unidimensional de simulare, care a dat bune rezultate prin aplicarea lui la aeratoarele mecanice de suprafaţă, cu ax vertical:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + F(Y) \tag{9}$$

unde $F(Y)$ reprezintă factorul de aparat.

În coordonatele adimensionale pentru $F(Y) = \text{constant}$, se obţine soluţia:

$$C(\overline{Y}, t) = (C_o - C_s)(\overline{Y} - \overline{Y}^2)\left(\frac{H}{D_t} - I\right) + \frac{C_o - C_s}{3 D_t} H^2 \overline{Y}^2 - 2\overline{Y}^3 + \overline{Y}^4 + C_s \tag{10}$$

a cărei variaţie se poate reprezenta grafic.

Modelul unidimensional netranzitoriu a fost studiat în condiţii iniţiale şi la limită, specifice pentru diverse zone ale bazinului. Se face media rezultatelor obţinute pentru vitezele de oxigenare, în punctele indicate (prin mediere aritmetică), obţinîndu-se o valoare ce poate caracteriza comportarea întregului bazin.

Este evident că, cu cît numărul punctelor de colectare a probelor (puncte în care se determină viteza de oxigenare) este mai mare, cu atît probabilitatea de caracterizare mai completă a bazinului întreg este mai mare.

Numărul punctelor de colectare a probelor fiind limitat (de complexitatea manoperei, în primul rînd), rezultate concludente privind capacitatea de oxigenare se pot obţine numai după caracterizarea

importanței punctului respectiv, din punct de vedere hidraulic. Numai prin corelarea complexă a datelor hidraulice (vitezele de deplasare a maselor de apă) cu cele de oxigenare, se pot obține valori care să caracterizeze într-adevăr aeratorul studiat, valori perfect comparabile, pentru diferite tipuri de aeratoare.

Spectrul hidrodinamic creat de utilajul mecanic de aerare în bazin condiționează procesul de difuziune și dispersie a oxigenului, atît prin viteza de reînnoire a suprafeței de contact interfazice, cît și prin turbulența creată.

Totodată, în bazin apar microvîrtejuri temporare, generate de neuniformitatea distribuției de presiuni dinamice și a concentrației gazului, care favorizează procesul de difuziune turbulentă și de dispersie.

În acest sens, se poate considera că, printr-o suprafață elementară oarecare, trece un debit de lichid purtător, cu o anumită concentrație a oxigenului, debit ce determină influența termenilor convectivi din ecuația generală a difuziunii.

Pentru susținerea afirmațiilor, se prezintă un exemplu numeric. S-au determinat, pentru un aerator oarecare, în trei puncte (1, 2 și 5, din fig. 4), vitezele de oxigenare: $k_1 = 0{,}10\ \text{min}^{-1}$; $k_2 = 0{,}1\ \text{min}^{-1}$; $k_5 = 0{,}03\ \text{min}^{-1}$, respectiv, vitezele de circulație a apei: $v_1 = 15$ cm/s; $v_2 = 18$ cm/s; $v_5 = 5$ cm/s.

Prin metodologia actuală (mediere aritmetică), rezultă $k_{med} = 0{,}835\ \text{min}^{-1}$, valoare mult deformată din cauza ponderii egale, în medie, și a punctului 5, în care viteza de circulație a apei este foarte scăzută, deci, răspîndirea acestei concentrații în bazin (prin convecție) este nesemnificativă.

Pentru a ține cont și de transportul convectiv al oxigenului, se propune ponderarea, în efectuarea mederii coeficientului vitezei de oxigenare dintr-un punct, cu debitul de apă ce trece prin suprafața elementară care conține punctul respectiv:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^{n} k_i \bar{v}_i \cdot \Delta S}{\sum_{i=1}^{n} \bar{v}_i \cdot \Delta S} = \frac{\sum_{i=1}^{n} k_i \cdot \bar{v}_i}{\sum_{i=1}^{n} \bar{v}_i} \qquad (11)$$

unde $\bar{v}_i$ sînt vitezele medii determinate în punctele i (în care se calculează și k_i).

Pentru un calcul mai corect al mediei ponderate, trecînd la limită în sumele din relația (11), se obține pentru k o formulă integrală:

$$k_{med} = \frac{\int_0^H k\bar{v} \cdot dh}{\int_0^H \bar{v} dh} \qquad (12)$$

unde cele două integrale se calculează grafic, pe baza distribuției vitezelor medii și a produsului $k\bar{v}$, pe adîncimea bazinului de aerare.

Reluînd exemplul numeric considerat, rezultă:

$$k_{med} = \frac{0{,}10.15 + 0{,}12.18 + 0{,}03.3}{15 + 18 + 3} = 0{,}101\ \text{min}^{-1}$$

valoare ce caracterizează corect comportarea bazinului de aerare în ansamblu.

Concluzii

Metodologia de determiare a capacității de oxigenare expusă, bazată, în calcul, pe media ponderată a vitezei de transfer, ia în considerare și fenomenul fizic de creștere a concentrației oxigenului, datorită factorilor convectivi, a căror intensitate este dependentă de comportamentul vectorului viteză spațială.

Aplicarea metodei de calcul al parametrilor funcționali ai agregatelor de aerare permite stabilirea performanțelor reale ale utilajului, avînd în vedere complexitatea fenomenului fizico-chimic de oxigenare. Rezultatele obținute astfel pot fi utilizate în practica proiectării utilajelor de aerare și a stațiilor de epurare mecano-biologice.

Bibliografie

1. BENNET, G. F. și KEMPE, I. L., Oxygen Transfer in Biological Systems, Lucrările Congresului al 20-lea de ape uzate, Universitatea Purdue, 1965, p. 434.
2. CONWEY, H. și KIMBE, G. I., J. Sanit. Eng. Div., 92, 1966, p. 757.
3. ECKENFELDER, W. W., J. Sanit. Eng. Div., 85, 1959, p. 1050.
4. FLOREA, J., ROBESCU, D., PETROVICI, T., LANYI, S. și CONSTANTINESCU, I. Corelarea parametrilor chimici și hidrodinamici — factor de bază în dimensionarea sistemelor de aerare. Congresul Național de Chimie, București, sept. 1978.
5. FLOREA, J., ROBESCU, D., PETROVICI, T., LANYI, S. și CONSTANTINESCU, I., Stabilirea parametrilor și performanțelor tehnologice ale unor utilaje specifice gospodăriei comunale — aeratoare mecanice. Referat științific, Institutul Politehnic-București, 1977.
6. FLOREA, J., ROBESCU, D. și HÎRCEAG, V., Hidrotehnica, 23, 1978, p. 6.
7. KALINSKE, A. A., Economics of Aeration in Waste Treatment, Lucrările Congresului al 23-lea de ape uzate, Universitatea Purdue, 1968, p. 182.
8. KALINSKE, A. A., J. Water Pollution Control Federation, 37, 1964, p. 1521.
9. KARELIN, I.A., JUKOV, D. D., JUROV, V. N. și REPIN, B. N., Ocistke proiezvostvennih stocinîx vod v aerotenkah, Stroinzdat, Moscova, 1973.
10. LANDBERG, G. G., GRAULICH, B. P. și KIPPLE, V. N., Experimental Problem Associated with the Testing of Surface Aeration Equipement. In Water Reseach, vol. 3., 1969.
11. PFAFFER, J. T. și HART, F. C., Evaluation of Aerators in Activated Sludge Systems, Lucrările Congresului al 23-lea de ape uzate, Universitatea Purdue, 1968, p. 82.
12. ROBESCU, D., Contribuții teoretice și experimentale la studiul epurării apei. Teză de doctorat, Institutul Politehnic-București, 1965.
13. ROBESCU, D., ș.a. Îndrumar pentru determinarea performanțelor sistemelor de aerare. Institutul Politehnic-București, 1981.
14. STALMANN, V., Gass-Wasserfac, 22, 1965, p. 18.
15. WEBER, H. I., „Physicochemical Proccesses for Water Quality Control", John Wiley., New York, 1972.
16. * * * „Bioxy Turbine di aereazione". Prospect al firmei Antico Olindo e Cesare, Milano, 1977.

Intrat în redacție 1.IV.1983

IULIAN BEJAT

Considerații teoretice în calculul plăcilor tubulare subțiri, elastice

C.Z.: 621.71: 51: 621.595

Se face o scurtă analiză a calculului plăcilor tubulare groase, inextensibile cu ajutorul metodelor tradiționale și se prezintă detaliat o metodă originală de calcul al plăcilor tubulare subțiri, luînd în considerare teoria plăcilor extensibile.

This paper presents a brief analysis of the calculation of unextensible thick tube plates by the methods in use and a detailed original calculation of thin tube plates within the theory of extensible flat plates.

Обсуждается кратко способ расчета толстых, нерастяжимых Трубных решеток с помощью традиционных методов. Затем излагается подробно оригинальный метод расчета тонких трубных решеток учитывая теорию растяжимых пластин.

Lucrarea prezintă o scurtă analiză asupra calculului plăcilor tubulare groase, inextensibile, conform metodelor existente și o analiză detaliată asupra calculului plăcilor tubulare subțiri, elastice, dezvoltată în cadrul teoriei plăcilor plane extensibile.

Metodele de calcul existente, fie că se referă la plăci tubulare groase sau subțiri, au la bază teoria încovoierii simple a plăcilor plane circulare rezemate elastic pe fasciculul de țevi și încărcate axial simetric de sarcinile termice și de presiune. Rigiditatea plăcii tubulare perforate este corectată cu un factor de slăbire (η) în funcție de diametrul găurilor în placă și de distanța dintre acestea, sau în funcție de valorile modificate ale constantelor elastice (E^*, ν^*) ale plăcii tubulare, determinate experimental.

Grosimea plăcii tubulare obținută din calcul este limitată constructiv la valori nu mai mici decît diametrul exterior al țevilor de fascicul utilizate în mod obișnuit, respectiv 20 mm în cazul metodei TEMA [1].

În construcția schimbătoarelor de căldură de tip rigid, uneori și cu compensator, sînt întîlnite și cazuri de plăci tubulare cu grosimi mici, $6 \div 12$ mm, cu diametre de calcul $400 \div 3000$ mm. Pentru calculul acestor plăci tubulare subțiri metodele de calcul cunoscute, avînd la bază aceeași teorie a încovoierii simple, consideră țevile de fascicul ca un masiv rigid și placa numai prin porțiunile neacoperite de țevi, delimitată fie de cercul cel mai mare înscris în zonele netubate, lucrarea [2], fie de zona inelară, netubată, de la periferia fasciculului, în alte lucrări.

Sigur, aceste ipoteze conduc la determinarea unor grosimi mici de placă, dar modelul de calcul nu poate fi apreciat ca justificat din punct de vedere teoretic, și în multe cazuri nici confirmat de aplicațiile practice.

Aplicarea teoriei plăcilor plane extensibile sprijinite pe un mediu elastic, în cazul plăcilor tubulare subțiri, demonstrează că săgețile transversale care apar în cazul acestor plăci pot depăși, în cazul unor construcții, 1/5 din grosimea (h) a plăcii tubulare, iar eforturile care apar, ca urmare a extinderii planului median, nu sînt de neglijat.

Definind modelul matematic existent pînă în prezent în calculul plăcilor tubulare, în general, ca un model clasic, se poate preciza că, de fapt, *el are la bază două lucrări teoretice importante* [3, 4].

Ing. IULIAN BEJAT. Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

Scurtă analiză a modelului clasic

Modelul matematic din lucrare [1], larg utilizată, are la bază în mare măsură criteriile teoretice din lucrările [3—5], cu unele considerații speciale în expresiile presiunilor de calcul.

Modelul fizic de placă și sarcinile care acționează sînt prezentate în figura 1.

N este distribuit pe toată suprafața plăcii pînă la $r = a = \frac{Di}{2}$

Ecuația diferențială care stă la baza calculului plăcilor tubulare în cazul teoriei clasice este:

$$\Delta\Delta W + K^4 W = \frac{q}{D^*} \tag{1}$$

unde:

$$\text{a)}\quad \Delta = \frac{d^2}{d r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{d r}$$

$$\text{b)}\quad K = \left[\frac{N}{D^*}\right]^{0,25}, \quad \frac{1}{\text{mm}} \tag{2}$$

$$\text{c)}\quad N = \frac{Et \cdot n_1 \cdot \pi\,(de - St) \cdot St}{\frac{L}{2} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot Di^2}, \quad \frac{N}{\text{mm}}/\text{mm}^2$$

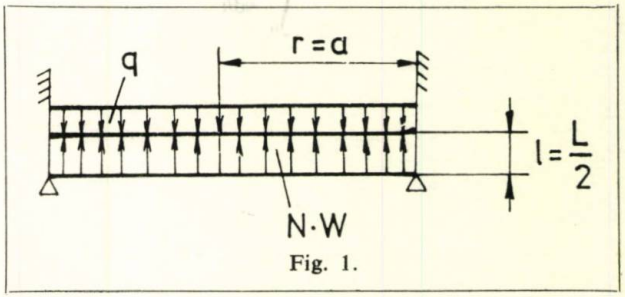


Fig. 1.

Soluția ecuației (1), precizată în lucrarea [3], este:

$$W = \frac{M}{N} + \left(a_0 - \frac{M}{N}\right) \cdot \text{ber}\,(K \cdot r) + 4 \cdot \frac{a_2}{K^2} \cdot \text{bei}\,(K \cdot r) \qquad (3)$$

unde:

$$\text{a)} \quad \text{ber}\,(K \cdot r) = 1 - \frac{(K \cdot r)^4}{(2 \cdot 4)^2} + \frac{(K \cdot r)^8}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8)^2} - \ldots$$

$$\text{b)} \quad \text{bei}\,(K \cdot r) = \frac{(K \cdot r)^2}{2^2} - \frac{(K \cdot r)^6}{(2 \cdot 4 \cdot 6)^2} + \frac{(K \cdot r)^{10}}{(2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10)^2} \qquad (4)$$

sau:

$$\text{ber}\,(K \cdot r) = \text{Re}\,[j_0 (K \cdot r \cdot e^{i\pi/4})]$$

$$\text{bei}\,(k \cdot r) = \text{Im}\,[j_0 (K \cdot r \cdot e^{i\pi/4})]$$

$j_0(r \cdot e^{i\pi/4})$ — funcție Bessel de speța *I*, ordinul zero, argument $(K \cdot re^{i\pi/4})$;

ber, bei — notații Kelvin pentru funcții speciale Bessel;

a_0, a_2 — constante de integrare ce se determină în condițiile-limită considerate pentru placa tubulară, încastrată sau simplu rezemată pe conturul exterior.

Pentru obținerea soluției (3) a ecuației (1) se consideră mai întîi ecuația omogenă ($q = 0$) și schimbarea de variabile: $\frac{W}{Z} = \frac{1}{K}$; $\frac{r}{x} = \frac{1}{K}$

Rezultă:

$$\Delta\Delta\, Z + Z = 0$$

și, cu o nouă schimbare $\xi = x\sqrt{i}$, ecuația devine:

$$\Delta\Delta\, Z - Z = 0$$

cu soluția:

$$z = B_1\, j_0 (x\sqrt{i}) + B_2\, j_0 (x_i \sqrt{i}) + B_3\, K_0 (x\sqrt{i}) +$$

$$+ B_4\, K_0 (x_i \sqrt{i})$$

unde:

j_0, K_0 sînt funcții Bessel de primul, respectiv al 2-lea tip; $B_1 - B_4$ — constante arbitrare.

Făcînd notațiile:

$$j_0 (x\sqrt{\pm i}) = \text{ber}\, x \pm i\, \text{bei}\, x$$

$$K_0 (x\sqrt{\pm i}) = \text{Ker}\, x \pm Kei\, i\, x$$

$$B_1 + B_2 = Ao \cdot K;\ B_1 - B_2 = -B_0 \cdot i \cdot K.$$

$$B_3 + B_4 = Co \cdot K;\ B_3 - B_4 = -D_0 \cdot i \cdot K.$$

și revenind la variabilele W și r, soluția devine:

$$W = A_0 \cdot \text{ber}\,(K \cdot r) + B_0\, \text{bei}\,(K \cdot r) + C_0 \cdot Ker\,(K \cdot r) +$$

$$+ D_0 \cdot Kei \cdot (K \cdot r)$$

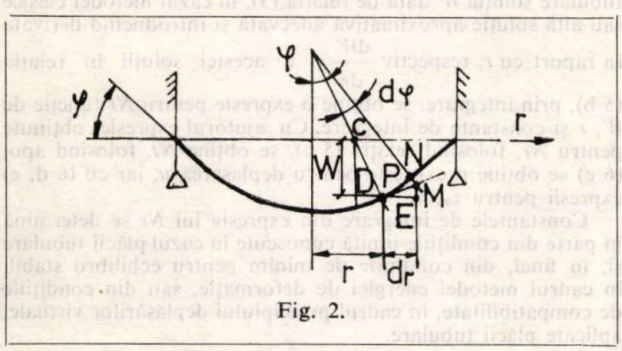


Fig. 2.

Întrucît funcțiile *Ker* și *Kei* tind către infinit, cînd r tinde către zero, pentru ca W să aibă valori finite în centrul plăcii, la $r = 0$, trebuie ca $C_0 = D_0 = 0$ și soluția rămîne: $W = A_0$ ber $(K \cdot r) + Bo$ bei $(K \cdot r)$, care reprezintă influența lui K, respectiv a reacțiunii elastice a țevilor, restul termenilor din soluția (3) fiind sumarea contribuției sarcinii distribuite M, dată de o soluție particulară care verifică ecuația neomogenă (1).

Semnificația factorului K din relația (2 *b*)

$$K^4 = \frac{N}{D^*} = \frac{N}{\eta \cdot D} = \frac{Et \cdot n_1 \cdot \pi\,(de - St) \cdot St}{\frac{L}{2} \frac{\pi}{4} \cdot Di^2 \cdot \frac{E \cdot h^3}{12\,(1 - \nu^2)}}$$

conform [2, 13].

Folosind *Km* (conform capitolului notații) rezultă:

$$K = \left[\frac{96\,(1 - \nu^2)\, Em \cdot Sm\,(Di + Sm)}{\eta \cdot L \cdot Km \cdot E \cdot Di^2 \cdot h^3]}\right]^{0,25}$$

Pentru $(Di + Sm) \cong Di$ argumentul $(K \cdot r)$ al funcției Bessel din relația (3) pentru $r = a = \frac{Di}{2}$ devine:

$$Xa = K \cdot \frac{Di}{2} = \left[\frac{96\,(1 - \nu^2)}{2^4 \eta} \frac{Em \cdot Sm \cdot Di^3}{L \cdot Km \cdot E \cdot h^3}\right]^{0,25}$$

și pentru $\eta = \frac{D^*}{D} = \frac{96\,(1 - \nu^2)}{2^4 \cdot 300}$;

$$Xa = \left[\frac{300\, Em \cdot Sm \cdot Di^3}{L \cdot Km \cdot E \cdot h^3}\right]^{0,25}$$

În lucrarea [1] argumentul $(K \cdot r)$ la $r = \frac{Di}{2} = a$ are forma:

$F_q = 0{,}25 + (F - 0{,}6)\, Xa$, $F = f\left(\frac{Sm}{Di}\right)$ fiind un factor de influență a rigidității date de condițiile de contur al plăcii tubulare cu valori de la 0,8 la 1 (încastrare la rezemare simplă) în cazul schimbătoarelor de tip rigid sau cu compensator pe manta.

Considerînd prin analogie factorul K un factor de curbură a plăcii sau, respectiv:

$$X \cdot r \cong -\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}r^2} \cdot r = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} \cdot r;\ \text{sau}\ X \cdot a = K \cdot a.$$

atunci, în cazul deformării plăcii tubulare după o suprafață sferică ($r_n = r_t = r$) fig. 2), rezultă că Xa, respectiv F_q are semnificația unei secante de rotație la fibra deformată (fig. 2):

$\overline{MP} \cong \widehat{NP} = r \cdot \mathrm{d}\varphi$, sau, împărțind cu $\mathrm{d}r$:

$$\frac{MP}{\mathrm{d}r} = r \cdot \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} = \sec \cdot \varphi = X \cdot r.$$

sau:

$$X \cdot a = r \cdot \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=a} =$$

$$= \sec \cdot \varphi \begin{cases} \varphi = 0 \rightarrow X \cdot a = 1 \text{ conf. [1]} \\ \varphi = \dfrac{\pi}{2} \rightarrow X \cdot a \rightarrow \infty \end{cases}$$

Pentru $F = 0{,}8$, rezultă pentru F_q, neglîijnd termenul 0,25; $F = 1$:

$$F_q = (F - 0{,}6)\quad X \cdot a = (0{,}8 - 0{\cdot}6)\ X \cdot a = 0{,}2\ X \cdot a$$

Relația arată că factorul F, de contur, lasă în acest caz o rotație liberă a plăcii la contur de 20%.

În cazul $F = 1$, rotația la $r = a$ rezultă de 40%.

Pentru $F = 1{,}25$, cazul schimbătoarelor de căldură cu țevi în U, care au o singură placă tubulară, rotația la $r = a$ rezultă de 65%. (observație: Valorile lui F date în lucrarea [1] sînt ceva mai mici, deci descoperitoare pentru calcul, decît cele date pentru același factor în lucrarea [9].)

Din $\Delta\, CPD$ rezultă:

$$\overline{CP} = W \cdot \sec \varphi$$

respectiv $\overline{CP}$ este proiecția după normală la placa deformată în punctul P a deplasării W.

Pentru $W \cong \delta_t$ = alungirea țevilor de fascicul rezultă: $F_q \cdot \delta_t$ = proiecția după direcția normală la placa deformată a alungirii țevilor de fascicul.

Similitudinea geometrică prezentată este numai calitativă și are rolul de a modela o semnificație fizică directă și interesantă a factorului F_q, respectiv $X \cdot a$, folosit în lucrările [1,5].

Calculul plăcilor tubulare subțiri, elastice în cadrul teoriei plăcilor plane extensibile

În figura 3 a este prezentată soluția constructivă cea mai utilizată la schimbătoarele de căldură cu plăci subțiri, iar în figura 3 b modelul fizic echivalent considerat în calcul și sarcinile exterioare care acționează.

Placa tubulară subțire, considerată încastrată pe conturul exterior la $r = a = \frac{Di}{2}$, este compusă din două zone, respectiv:

I) o zonă perforată, respectiv sprijinită de țevile de fascicul, considerate distribuite uniform pe suprafața plăcii tubulare de la $r = 0$ la $r = r_0$ și realizînd o reacțiune elastică $q_2 = N \cdot W$. Constantele elastice ale zonei perforate vor fi E^*, ν^*, iar rigiditatea plăcii $D^* = \eta \cdot D$;

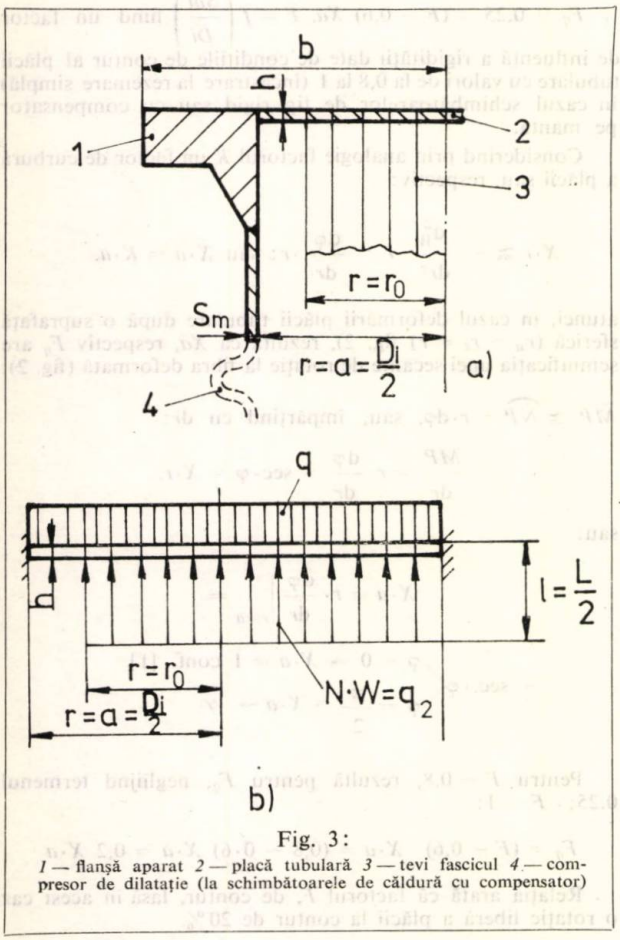


Fig. 3:
1 — flanșă aparat *2* — placă tubulară *3* — tevi fascicul *4* — compresor de dilatație (la schimbătoarele de căldură cu compensator)

II) o zonă marginală neperforată cuprinsă între $r = r_0$ la $r = a = \frac{Di}{2}$ cu constante elastice E, ν și rigiditate D.

Ecuația diferențială a plăcii tubulare subțiri în cadrul teoriei plăcilor plane extensibile, pentru tot domeniul $r = 0$ la $r = a$, considerînd o rigiditate comună celor 2 zone D_p și constantele elastice Ep, ν_p va fi:

$$\text{a)}\quad \Delta\Delta W + K^4 \cdot W = \frac{q}{Dp} + \frac{1}{Dp} \cdot \frac{1}{r} \frac{d}{dr}\left(r \cdot Nr \cdot \frac{dW}{dr} \right)$$

Ecuația (5 a) conține în membrul 2 un termen în plus față de ecuația (1) din metoda clasică, respectiv termenul în Nr., unde Nr = efortul radial pe unitate de lungime în planul plăcii dat de relația (5 b):

$$\text{b)}\quad \frac{d}{dr}\left[\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} (r^2 \cdot Nr) \right] =$$

$$= \frac{d}{dr}\,[Nr + Nt] = -\frac{h \cdot Ep}{2r} \left(\frac{dw}{dr} \right)^2 \qquad (5)$$

unde:

$$\text{c)}\quad Nt = \frac{d}{dr}(r \cdot Nr) = \text{efort tangențial pe unitate de}$$

lungime, în planul plăcii.

Grupul de ecuație (5 a, b, c) formează un sistem ce stă la baza calculului plăcilor tubulare subțiri, elastice, în cadrul metodei propuse. Dacă în relația (5 a) se anulează termenul în $K^4 \cdot W$, sistemul poartă numele, în acest caz, de sistemul de ecuații Karman.

Legătura între eforturi și deformații, conform legii lui Hooke, este dată de relațiile:

$$\text{a)}\quad Nr = \frac{Ep \cdot h}{1 - \nu_p^2} (\varepsilon_r + \nu_p \cdot \varepsilon_t);\quad (d)\ \varepsilon_r = \frac{du}{dr} + \frac{1}{2} \left(\frac{dw}{dr} \right)^2$$

$$\text{b)}\quad Nt = \frac{Ep \cdot h}{1 - \nu_p^2} (\varepsilon_t + \nu_p \cdot \varepsilon_r);\quad \text{e)}\ \varepsilon_t = \frac{u}{r} \qquad (6)$$

$$\text{c)}\quad u = \frac{r}{Ep \cdot h} (Nt - \nu_p \cdot Nr)$$

Pentru obținerea sistemului de ecuații (5 a, b, c) au fost folosite ecuațiile de echilibru pentru un element de placă și ecuațiile (6 a, b, c) [6].

Spre deosebire de modelul matematic clasic în care condițiile de echilibru al forțelor exterioare și interioare, care solicită placa tubulară, sînt exprimate în cadrul ecuației diferențiale (1), în modelul matematic al plăcilor tubulare subțiri, dezvoltat în cadrul teoriei plăcilor plane extensibile, pe lîngă ecuația diferențială (5 a), echivalentă ca semnificație fizică ecuației (1), mai apar relațiile (5 b) și (5 c), care definesc, de fapt, expresiile adecvate pentru calculul eforturilor Nr și Nt, considerate suplimentar în cadrul ecuației (5 a), față de ecuația (1).

Sistemul de ecuații (5 a, b, c) se rezolvă numai prin metode aproximative folosind metode energetice, variaționale, dezvoltare în serie de puteri și alte metode.

Folosind, de exemplu, pentru forma deformată a plăcii tubulare soluția W dată de relația (3), în cazul metodei clasice sau altă soluție aproximativă adecvată și introducînd derivata în raport cu r, respectiv $\frac{dW}{dr}$, a acestei soluții în relația (5 b), prin integrare, se obține o expresie pentru Nr funcție de W, r și constante de integrare. Cu ajutorul expresiei obținute pentru Nr, folosind relația (5 c), se obține Nt, folosind apoi (6 c) se obține o expresie pentru deplasarea u, iar cu (6 d, e) expresii pentru ε_r, ε_t.

Constantele de integrare din expresia lui Nr se determină în parte din condițiile-limită cunoscute în cazul plăcii tubulare și, în final, din condițiile de minim pentru echilibru stabil, în cadrul metodei energiei de deformație, sau din condițiile de compatibilitate, în cadrul principiului deplasărilor virtuale, aplicate plăcii tubulare.

Lucrarea prezintă în continuare soluțiile obținute plecînd în calcul, conform [6], pentru forma deformată a plăcii tubulare, cu o relație riguros valabilă pentru plăci plane circulare cu deformații mici, respectiv:

$$\text{a)}\quad W = W_0\left(1 - \frac{r^2}{a^2} + \frac{2\,r^2}{a^2}\ln\frac{r}{a}\right)$$

cu derivatele succesive:

$$\text{b)}\quad \frac{dW}{dr} = \frac{4\,W_0}{a^2}\cdot r\ln\frac{r}{a}$$

$$\text{c)}\quad \frac{d^2W}{dr^2} = 4\,\frac{W_0}{a^2}\left(\ln\frac{r}{a} + 1\right) \qquad (7)$$

$$\text{d)}\quad \frac{d^3W}{dr^3} = \frac{4\cdot W_0}{a^2}\cdot\frac{1}{r};$$

$$\text{e)}\quad \frac{d^4W}{dr^4} = \frac{-4\cdot W_0}{a^2}\,\frac{1}{r^2}$$

unde: W_0 este deplasarea transversală (săgeata) maximă.

Soluția W, adecvat aleasă, respectă condițiile în cazul plăcii tubulare subțiri, considerată încastrată pe conturul exterior respectiv, W și $\frac{dW}{dr}$ la $r = a$ sînt zero.

Pentru cazul plăcilor simplu rezemate o expresie adecvată pentru W de la care se pornește în calcul ar fi:

$$W = A + Br^2 + Cr^3,$$

unde A, B, C sînt constante arbitrare.

O altă expresie adecvată pentru W ar fi cea dată de relația (3). Derivata acestei expresii însă:

$$\frac{dW}{dr} = K\left[\left(a_0 - \frac{M}{N}\right)\,\mathrm{ber}'(Kr) + \frac{4\,a_2}{K^2}\,\mathrm{bei}'(Kr)\right]$$

introdusă în relația (5 b), conduce la o integrală, căreia negăsindu-i-se o primitivă, poate fi soluționată numai pe calculator, folosind metode aproximative.

Folosind, deci, relația (7 b) în relația (5 b), și integrînd se obține:

$$\text{a)}\quad Nr = -\frac{Ep\cdot h}{a^4}\,W_0^2\cdot r^2\left(\ln^2\frac{r}{a} - \frac{3}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{7}{8}\right) + Cn + \frac{Cm}{r^2} \qquad (8)$$

și cu relațiile (5 c), (6 c):

$$\text{b)}\quad Nt = -\frac{Ep\cdot h}{a^4}\cdot r^2W_0^2\cdot\left(3\ln^2\frac{r}{a} - \frac{5}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{9}{8}\right) + Cn - \frac{Cm}{r^2}$$

$$\text{c)}\quad u = -\frac{W_0^2}{a^4}\,r^3\cdot\left[(3-\nu_p)\ln^2\frac{r}{a} - \frac{5-3\,\nu_p}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{9-7\,\nu_p}{8}\right] + \frac{r}{Ep\cdot h}\left[C_n(1-\nu_p) - \frac{Cm}{r^2}(1+\nu_p)\right]$$

Relațiile (8, a, b,c) sînt generale pentru tot domeniul $r = 0$ la $r = a$ al plăcii.

Pentru zona I a plăcii, respectiv $r = 0$ la $r = r_0$, ținînd seama de constantele elastice ale plăcii E^*, ν^*, notînd constantele de integrare $Cn = C_1$; $Cm = C_2$ și observînd că pentru a avea valori finite pentru Nr, Nt și u, cînd $r = 0$ trebuie ca $Cm = C_2 = 0$; aplicînd condițiile relațiilor (11 a, b, c) rezultă:

$$\text{a)}\quad Nr_1 = -\frac{E^*\cdot h}{a^4}\,W_0^2\cdot r^2\left(\ln^2\frac{r}{a} - \frac{3}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{7}{8}\right) + C_1$$

$$\text{b)}\quad Nt_1 = -\frac{E^*\cdot h}{a^4}\,W_0^2\cdot r^2\left(3\cdot\ln^2\frac{r}{a} - \frac{5}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{9}{8}\right) + C_1 \qquad (9)$$

$$\text{c)}\quad u_1 = -\frac{W_0^2}{a^4}\cdot r^3\left[(3-\nu^*)\ln^2\frac{r}{a} - \frac{5-3\,\nu^*}{2}\cdot\ln\frac{r}{a} + \frac{9-7\,\nu^*}{8}\right] + C_1(1-\nu^*)\,\frac{r}{E^*\cdot h}$$

Pentru zona a II-a neperforată cu constantele elastice E, ν și constantele de integrare $Cn = C_3$; $Cm = C_4$, folosind condiția-limită în cazul plăcii încastrate fără deplasare radială la conturul exterior $u\,|_{r=a} = 0$ din care rezultă:

$$C_3 = \frac{9-7\,\nu}{8\,(1-\nu)}\cdot\frac{E\cdot h}{a^2}\,W_0^2 + \frac{C_4}{a^2}\cdot\frac{1+\nu}{1-\nu} \qquad (10)$$

Aplicînd aceste condiții ale zonei a II-a în relațiile (8 a, b. c) rezultă:

$$\text{a)}\quad Nr_2 = -\frac{E\cdot h}{a^4}\cdot W_0^2\cdot r^2\left[\ln^2\frac{r}{a} - \frac{3}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{7}{8} - \frac{9-7\,\nu}{8\cdot(1-\nu)}\cdot\frac{a^2}{r^2}\right] + C_4\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\,\frac{1}{a^2} + \frac{1}{r^2}\right) \qquad (11)$$

$$\text{b)}\quad Nt_2 = -\frac{Eh}{a^4}\,W_0^2\,r^2\left[3\ln^2\frac{r}{a} - \frac{5}{2}\ln\frac{r}{a} + \frac{9}{8} - \frac{9-7\,\nu}{8(1-\nu)}\,\frac{a^2}{r^2}\right] + C_4\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\,\frac{1}{a^2} - \frac{1}{r^2}\right) \qquad (12)$$

$$\text{c)}\quad u_2 = -\frac{W_0^2}{a^4}\cdot r^3\left[(3-\nu)\cdot\ln^2\frac{r}{a} - \frac{5-3\,\nu}{2}\ln\frac{r}{a} - \frac{9-7\,\nu}{8}\cdot\left(\frac{a^2}{r^2} - 1\right)\right] - C_4\cdot\frac{1+\nu}{E\cdot h}\cdot r\cdot\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{a^2}\right)$$

Din condiții de continuitate la joncțiunea zonei I cu II, respectiv la $r = r_0$, punînd condițiile:

$$Nr_1\,|\,r = r_0 = Nr_2\,|\,r = r_0;\quad Nt_1\,|\,r = r_0 = Nt_2\,|\,r = r_0$$

Se determină expresiile constantelor C_1 și C_4 respectiv:

$$\text{a)}\quad C_1 = -\frac{h\cdot W_0^2\cdot r_0^2}{a^4}\cdot(E - E^*)\left[\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\,\frac{r_0^2}{a^2} + 2\right)\cdot\ln^2\frac{r_0}{a} - \left(\frac{1}{2}\,\frac{1+\nu}{1-\nu}\cdot\frac{r_0^2}{a^2} + 2\right)\ln\cdot\frac{r_0}{a} + \left(\frac{1}{8} - \frac{1+\nu}{1-\nu}\cdot\frac{r_0^2}{a^2} + 1\right) - \frac{1}{8}\cdot\frac{9-7\,\nu}{1-\nu}\cdot\frac{a^2}{r_0^2}\cdot\frac{E}{E-E^*}\right] \qquad (13)$$

$$\text{b)}\quad C_4 = -h\cdot W_0^2\cdot\frac{r_0^4}{a^4}\cdot(E - E^*)\cdot\left(\ln^2\frac{r_0}{a} - \frac{1}{2}\ln\frac{r_0}{a} + \frac{1}{8}\right)$$

Observație: În toate expresiile găsite pentru Nr_1, Nt_1, u_1, Nr_2, Nt_2, u_2 și constantele C_1, C_4, singura necunoscută care a rămas este W_0 = săgeata maximă.

Expresia lui W_0 va fi determinată aplicînd principiul deplasărilor virtuale sau metoda energiei de deformație în cazul plăcii tubulare subțiri analizate.

Aplicarea principiului deplasărilor virtuale

Conform [6], se poate scrie:

$$\delta L = \delta L_1 + \delta L_2 + \delta L_3 + \delta L_4 =$$

$$= \int D_p \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(\Delta W)\right]\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(\delta w)\, r\cdot \mathrm{d}r -$$

$$-\int\left[Nr\cdot\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}r}\right]\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(\delta W)\, r\cdot \mathrm{d}r + \int S_1 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(\delta W)\, r\,\mathrm{d}r -$$

$$-\int S_2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(\delta W) r\cdot \mathrm{d}r = 0$$

unde:

$$S_1 = \frac{1}{r}\int_0^r (N\cdot W)\, r\cdot \mathrm{d}r =$$

$$= \frac{1}{r}\int_0^r N\cdot W_0\left(1 - \frac{r^2}{a^2} + 2\frac{r^2}{a^2}\ln\frac{r}{a}\right) r\cdot \mathrm{d}r =$$

$$= N\cdot W_0\left(\frac{r}{2} - \frac{3}{8}\frac{r^3}{a^2} + \frac{1}{2}\frac{r^3}{a^2}\ln\frac{r}{a}\right)$$

$$S_2 = \frac{1}{r}\int_0^r q\cdot r\cdot \mathrm{d}r = q\cdot\frac{r}{2}$$

$$\delta W = 1 - \frac{r^2}{a^2} + 2\frac{r^2}{a^2}\ln\frac{r}{a}$$

$$\Delta W = \frac{d^2 W}{\mathrm{d}r^2} + \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}r}$$

Înlocuind corespunzător expresiile lui W și Nr, S_1 și S_2 și aplicînd limitele de integrare la cele 2 zone ale plăcii cu intervalele 0 la r_0, r_0 la a sau 0 la a, rezultă:

$$\delta L = 64\, D\cdot W_0\left\{1 - \frac{r_0^2}{a^2}\left(2\ln\frac{r_0}{a} - 1\right)(\eta_1 - 1) + \right.$$

$$+ \frac{1}{8}\frac{N}{D} r_0^4\left[\left(\frac{1}{8} - \frac{1}{2}\ln\frac{r_0}{a}\right) - \right.$$

$$\left.\left. \frac{r_0^2}{a^2}\left(\frac{1}{3}\ln^2\frac{r_0}{a} - \frac{13}{36}\ln\frac{r_0}{a} + \frac{13}{216}\right)\right]\right\} + \qquad (14)$$

$$+ 128\, W_0^3\, hEX_1 - q\cdot a^4 = 0$$

sau:

$$\frac{W_0^3}{h^3} + \frac{1}{24(1-\nu^2)}\frac{Y_1}{X_1}\frac{W_0}{h} = \frac{1}{128\, X_1}\frac{q\cdot a^4}{E\cdot h^4} \qquad (15)$$

unde:

a) $$X_1 = \left\{\frac{r_0^6}{a^6}\left[\frac{1}{6}\ln^4\frac{r_0}{a} - \frac{13}{36}\ln^3\frac{r_0}{a} + \right.\right.$$

$$+\left(\frac{47}{144} - \frac{1}{32}\cdot\frac{9-7\nu}{1-\nu}\frac{a^2}{r_0^2}\right)\ln^2\frac{r_0}{a} -$$

$$-\left(\frac{47}{432} - \frac{1}{64} - \frac{9-7\nu}{1-\nu}\frac{a^2}{r_0^2}\right)\ln\frac{r_0}{a} +$$

$$\left.\left.+\left(\frac{47}{2592} - \frac{1}{256}\,\frac{9-7\nu}{1-\nu}\cdot\frac{a^2}{r_0^2}\right)\right]\left(1 - \frac{E^*}{E}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{353 - 191\nu}{8(2592)(1-\nu)}\right\} \qquad (16)$$

b) $$Y_1 = \left\{\left[1 - \frac{r_0^2}{a^2}\left(2\ln\frac{r_0}{a} - 1\right)(\eta_1 - 1)\right] + \right.$$

$$+\frac{K^4\cdot r_0^4}{8}\cdot\eta_1\cdot\left[\left(\frac{1}{8} - \frac{1}{2}\ln\frac{r_0}{a}\right) - \frac{r_0^2}{a^2}\left(\frac{1}{3}\ln^2\frac{r_0}{a} - \right.\right.$$

$$\left.\left.\left. - \frac{13}{36}\ln\frac{r_0}{a} + \frac{13}{216}\right)\right]\right\}$$

Relația (15) este o ecuație de gradul 3, ale cărei soluții W_0, una reală, care interesează în cazul de față și două complexe conjugate, se determină prin formulele lui C a r d a n [12].

Cu determinarea lui W_0, toate elementele pentru calculul eforturilor în cazul plăcii tubulare subțiri sînt cunoscute.

Relația (14), dînd factor comun pe W_0, mai poate fi scrisă și sub forma:

$$W_0 = \frac{q\cdot a^4}{64\, D}\cdot$$

$$\cdot\frac{1}{\left\{1 - \frac{r_0^2}{a^2}\left(2\ln\frac{r_0}{a} - 1\right)(\eta_1 - 1)\right] + \frac{K^4\cdot r_0^4\cdot\eta}{8}\left[\left(\frac{1}{8} - \frac{1}{2}\cdot\ln\frac{r_0}{a}\right) - \frac{r_0^2}{a^2}\left(\frac{1}{3}\ln^2\frac{r_0}{a} - \frac{13}{36}\ln\frac{r_0}{a} + \frac{13}{216}\right)\right] + \frac{2\cdot W_0^2 E\cdot h\cdot X_1}{D}\right\}} \qquad (17)$$

În relația (17), primul termen din acoladă, inclus în paranteze drepte, corectează rigiditatea D a plăcii cu efectul porțiunii perforate dat de $\eta_1 = \frac{D^*}{D} \leqslant 1$. Cînd $\eta_1 = 1$, respectiv $r = r_0 = a$ prima paranteză dreaptă de sub acoladă este = 1, respectiv cazul plăcii neperforate. Termenul al 2-lea de sub acoladă, afectat de factorul celei de-a 2-a paranteze drepte, este efectul raezemului elastic introdus de țevi $K^4 = \frac{N}{\eta_1\cdot D} = \frac{N}{D^*}$, iar termenul al 3-lea, $\left[2\,\frac{W_0^2 Eh\, X_1}{D}\right]$, este efectul eforturilor din plan Nr, Nt. Termenii din parantezele drepte 2 și 3 de sub acoladă au efect de micșorare a săgeții W_0.

Dacă în relația (14) se consideră $r_0 = a$, respectiv cazul din modelul clasic în care toată placa este perforată, relația (15) devine:

$$\frac{W_0^3}{h^3} + \frac{27}{2}\frac{\left(64 + \frac{14}{27}K^4 a^4\right)}{(353 - 191\nu^*)(1+\nu^*)}\cdot\frac{W_0}{h} = \qquad (18)$$

$$= \frac{12(1-\nu^{*2})}{\left(64 + \frac{14}{27}K^4\cdot a^4\right)}\cdot\frac{q\cdot a^4}{E^*\cdot h^4}$$

iar relația (17) devine:

$$W_0 = \frac{q \cdot a^4}{64\, D^*} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{14}{1728} K^4 \cdot a^4 + \frac{353 - 191 \cdot \nu^*}{1296\,(9 - 7\nu^*)} \cdot a^2 \cdot \frac{Nr}{D^*}\right]} \tag{19}$$

Făcînd pe $r_0 = a$ în relația (16 a) și (b) acestea devin:

$$X_1 \mid r_0 = a = \frac{353 - 191\nu^*}{(8) \cdot 2592(1 - \nu^*)} \cdot \frac{E^*}{E}$$

$$Y_1 \mid r_0 = a = \left(1 + \frac{14\, K^4 \cdot a^4}{1728}\right) \cdot \eta$$

Eforturile în placa tubulară

Sînt date în continuare expresiile de calcul ale eforturilor în 3 puncte, respectiv:

a) în centrul plăcii la $r = 0$ (eforturile maxime);
b) la periferia fasciculului $r = r_0$;
c) la periferia plăcii $r = a$.

a. În centrul plăcii, eforturile de încovoiere se determină în funcție de săgeata W_0, respectiv, relația

$$f_{r_1}^M = f_{t_1}^M = \frac{2}{(1 - \nu^*)} E^* \cdot h \cdot \frac{W_0}{a^2} = 24\,(1 + \nu^*) \frac{D^* \cdot W_0}{a^2 \cdot h^2} \text{ [7]} \tag{20}$$

prelucrată după lucrarea [7].

Eforturile din extensia planului median vor fi:

$$f_{r_1}^m = \frac{Nr_1}{h}; \quad f_{t_1}^m = \frac{Nt_1}{h} \tag{21}$$

b, c) Pentru zona $r = r_0$ și $r = a$

$$f_r^M = 6 \cdot \frac{Mr}{h^2}; \; f_t^M = 6 \cdot \frac{Mt}{h^2}$$

unde:

$$M_r = -Dp\left(\frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{\nu_p}{r}\frac{dW}{dr}\right) = -D_p \cdot \frac{4\, W_0}{a^2} \cdot \left[(1 + \nu_p) \ln \frac{r}{a} + 1\right]$$

$$Mt = -Dp\left(\frac{1}{r} \cdot \frac{dW}{dr} + \nu_p \frac{d^2 W}{dr^2}\right) = -Dp \cdot 4 \frac{W_0}{a^2} \cdot \left[(1 + \nu_p) \ln \frac{r}{a} + \nu_p\right]$$

aplicate celor 2 zone: $Dp = D^*$, $\nu = \nu^*$ și $Dp = D$; $\nu_p = \nu$ W_0 fiind dat de relația (15).

Eforturile combinate vor fi:

$$f_r = f_r^m + f_r^M \leqslant f_{ap}^t; \; f_t = f_t^m + f_t^M \leqslant f_{ap}^t \tag{22}$$

Eforturi în țevile de fascicul

Calculul eforturilor axiale în țevile de fascicul este prezentat în continuare structurat conform lucrării [3].

a. În cazul schimbătoarelor de căldură cu fascicul tubular rigid, efortul axial în țevi generat de sarcinile termice (dilatări împiedicate) și de presiune (*faxt*):

$$faxt_1 = \left(W^p + \delta_m^p - \gamma \cdot 1\right) \cdot \frac{Et}{1} \cdot K_N \leqslant f_{at}^t, \frac{N}{mm^2} \tag{23}$$

unde:

$$W^p = W_0^p \left(1 - \frac{r^2}{a^2} + 2 \cdot \frac{r^2}{a^2} \ln \frac{r}{a}\right)$$

$W_0^p = W_0$ = conf. relației (15), dar pentru $q = p$, respectiv numai sarcini din presiune;

$K_N = \frac{n}{n_1} = 1$, pentru schimbătorul rigid.

a. Efortul în îmbinarea sudată a țevilor de fascicul cu placa tubulară:

$$\text{a)} \; fs_1 = |faxt_1| \frac{\pi \cdot (de - St) \cdot St}{0{,}8 \cdot \pi \cdot de \cdot Ss \cdot Zs} + \frac{Nr}{Ss \cdot Zs} = \frac{1{,}25}{Zs} \cdot \frac{St}{Ss} \tag{24}$$

$$\left(1 - \frac{St}{de}\right) \cdot |faxt_1| + \frac{1}{Zs} \cdot \frac{Nr}{Ss} \leqslant f_{at}^t$$

$Zs = 0{,}7 \div 1$ conf [8] pentru $Ss = 1{,}25 \div 1{,}4 \cdot St$

Pentru $Zs = 1$; $Ss = 1{,}25\ St$, relația devine:

$$\text{b)} \; fs_1 = \left(1 - \frac{St}{de}\right) |faxt_1| + 0{,}8 \cdot \frac{Nr_1}{St}$$

1) În cazul schimbătoarelor cu compensator pe manta:

$$faxt_2 = \frac{Faxt_2 \pm Nc}{\pi \cdot n_1 \cdot (de - St)\, St} \leqslant f_{at}^t, \; \frac{N}{mm^2} \tag{25}$$

$$Faxt_2 = \frac{\pi}{4}\left(pct + pcm \frac{r_{mc}^2 - r_0^2}{a^2}\right) \cdot Di^2, \; N$$

unde: Nc — reacțiunea elastică a compensatorului, N.

2) Pentru îmbinarea sudată:

$$fs_2 = |faxt_2| \frac{\pi(de - St)St}{0{,}8 \cdot \pi \cdot de \cdot Ss \cdot Zs} + \frac{Nr}{Ss\ Zs} = \frac{Faxt_2 \pm Nc}{0{,}8 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot de \cdot Ss \cdot Zs} + \frac{Nr}{Ss \cdot Zs} \leqslant f_{at}^t, \; \frac{N}{mm^2} \tag{26}$$

sau:

$$\text{a)} \quad fs_2 = \frac{1{,}25}{Zs} \frac{St}{Ss}\left(1 - \frac{St}{de}\right) |faxt_2| + \frac{1}{Zs} \cdot \frac{Nr}{Ss} \leqslant f_{at}^t$$

Zs, Ss cu valorile prezentate la relația (24).

Pentru $Zs = 1$, $Ss = 1{,}25\ St$, relația devine:

$$\text{b)} \quad fs_2 = \left(1 - \frac{St}{de}\right) |faxt_2| + 0{,}8 \frac{Nr}{St} \leqslant f_{at}^t \tag{27}$$

Exemple numerice

Se consideră conform capitolului „notații" și figurii 4 o serie de schimbătoare de căldură de tip rigid: cu plăci tubulare subțiri $h = 6$; 8; 10 mm; diametrul interior $Di = 2a = 400$; 600; 800; 1000 mm; țevi de fascicul cu $L = 2000$; 3000; 4000 mm ; $de = 25$ mm; $St = 2$ mm; distribuite în triunghi, pas $V = 32$ mm.

Temperatura de calcul a țevilor și mantalei respective $t \cdot t = 200$ °C; $tm = 150$°C. Presiunea de calcul în țevi și manta respectiv: $pct = pcm = 1{,}6\ M \cdot Pa$.

Constantele elastice ale materialului plăcilor tubulare, țevilor și mantalei: $E_p \cong E_t \cong E_m = E = 2 \cdot 10^5$ N/mm²; $\nu = 0{,}3$. Coeficienții de dilatare lineară ai țevilor și mantalei:

$$\alpha_t^{200°} = 1{,}3110^{-5} \frac{1}{°C}, \; \alpha_m^t = 1{,}28 \cdot 10^{-5} \frac{1}{°C}$$

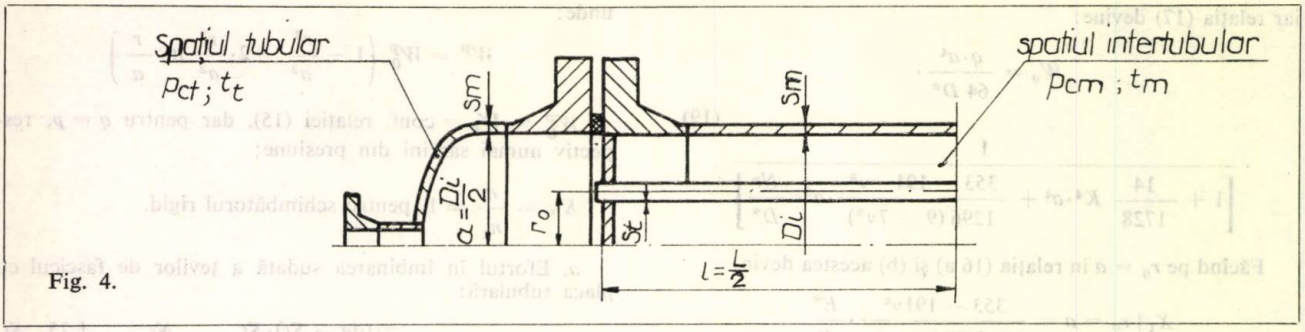


Fig. 4.

Material de execuție:

Manta, plăci tubulare, R·37·4b·conf. STAS 2883/2—80, cu:

$$f_a^{t=150^\circ} = 125 \text{ N/mm}^2.$$

Țevi de fascicul OLT. 35K, conf. STAS 8184—80, cu $f_a^{t=200\,^\circ C} = 125$ N/mm².

Grosimea de calcul a mantalei, calculată conf. [10], $S_m = 10$ mm.

Se cere verificarea eforturilor în plăcile tubulare și țevile de fascicul, folosind modelul de calcul prezentat.

Folosind relațiile din capitolul „notații" rezultă:

$$\nu^* = 0{,}122 + 0{,}06\left(1 - \frac{di}{V}\right) - \frac{0{,}071}{1 - \frac{di}{V}} = 0{,}35$$

$$\eta = 1 - \frac{C}{A} = 1 - \frac{n}{4}\cdot\frac{d_0^2}{a^2} = 1 - \frac{\theta}{4}\cdot\frac{d_0^2}{V^2}\cdot\frac{r_0^2}{a^2} = 0{,}54$$

Pentru $\theta = 3{,}63$, $d_0 = 25{,}3$ mm.

$$V = 32 \text{ mm}; \quad \frac{r_0}{a} = 0{,}9, \text{ rezultă } \eta = 0{,}54$$

$$E^* = 104.143\ \frac{N}{mm^2}; \quad A_t = 144{,}5 \text{ mm}^2; \quad \gamma = 69{,}4\cdot10^{-5};$$

Ținînd seamă de expresia teoretică $n = \theta\cdot\frac{r_0^2}{V^2}$ rezultă în continuare:

$$N = E\cdot\frac{A_t}{l}\cdot\frac{n}{A_0} = \frac{3{,}63}{\pi}\,\frac{E\cdot A_t}{V^2}\cdot\frac{1}{l} =$$

$$= \frac{32\cdot610{,}3}{l}\,\frac{\text{N/mm}}{\text{mm}^2}; \quad K = \frac{N}{D^*};$$

$q = 33{,}5\ M\cdot Pa$; $p = 1{,}6$ M.Pa pentru $pct = 0$

Folosind relația (15) pentru determinarea lui W_0, unde pentru datele problemei, X_1 și Y_1, înlocuind valorile numerice în relațiile (16, *a* și *b*), devin:

$$X_1 = -0{,}020264313193\left(1 - \frac{E^*}{E}\right) + 0{,}020371748 =$$

$$= 0{,}01065937$$

$$Y_1 = 1 + 0{,}9806332\ (\eta - 1) + 0{,}0118986365\ \eta\cdot K^4\cdot r_0^4 =$$

$$= 0{,}549 + 0{,}006425\ K^4\cdot r_0^4.$$

și, respectiv, pentru Y_1 se obțin valorile din tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	l, mm	h, mm	Y_1			
			400	600	800	1000
1		6	103	522	1.647	4.021
2	1000	8	44	220	696	1.697
3		10	23	113	356	868
4		6	69	348	1.099	2.628
5	1500	8	29	147	463	1.130
6		10	15	76	238	579
7	—	6	51	261	824	2.011
8	2000	8	22	110	348	849
9	—	10	117	57	178	435

Înlocuind în relația (15) pe $X_1 = 0{,}01065937$, $\nu = 0{,}3$; $E = 2\cdot10^5$; $q = 33{,}5$ MPa rezultă:

$$\frac{W_0^3}{h^3} + 4{,}295522\ Y_1\frac{W_0}{h} = 1{,}227646\cdot10^{-4}\ \frac{a^4}{h^4}$$

notînd: $\frac{W_0}{h} = U$; $4{,}295522\ Y_1 = A$; $1{,}227646\cdot10^{-4}\ \frac{a^4}{h^4} = B$

ecuația devine: $U^3 + AU - B = 0$
unde A și B se obțin înlocuind valorile lui Y_1 și, corespunzător, ale lui a și h.

Întrucît discriminantul: $\Delta = \left(\frac{A}{3}\right)^3 + \left(\frac{B}{2}\right)^2 > 0$,

ecuația are o rădăcină reală și două complexe conjugate. Rădăcina reală va fi:

$$W_0 = h\cdot U; \text{ unde } U = P + Q; \quad P =$$

$$= \left(-\frac{B}{2} + \Delta^{0,5}\right)^{1/3}; \quad Q = \left(-\frac{B}{2} - \Delta^{0,5}\right)^{1/3}$$

Valorile calculate ale W_0 sînt trecute în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	l, mm	h, mm	W_0 = U.h, mm			
			400	600	800	1000
1	—	6	2,063	2,053	2,056	2,056
2	1000	8	2,03	2,056	2,052	2,056
3		10	2,02	2,041	2,053	2,057
4		6	3,08	3,077	3,081	3,083
5	1500	8	3,07	3,080	3,084	3,087
6		10	3,12	3,04	3,072	3,084
7		6	4,15	4,104	4,109	4,11
8	2000	8	4,03	4,108	4,106	4,108
9		10	4	4,04	4,04	4,103

În cazul în care acționează numai sarcina din presiune $q = 1{,}6$ *MPa*, ecuația lui W_0 devine:

$$\frac{W_0^3}{h^3} + 4{,}295522 \cdot Y_1 \frac{W_0}{h} = 0{,}05863 \cdot 10^{-4} \frac{a^4}{h^4}$$

unde Y_1 are aceleași valori prezentate în tabelul 1.

Înlocuind valorile numerice și procedînd similar cu cele arătate anterior, se obțin pentru săgețile $W_0 = W_0^P$ valorile din tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt.	l, mm	h, mm	W_0^P, mm				W_0^P adoptat
			400	600	800	1000	
1		6	0,095	0,099	0,098	0,098	
2	1000	8	0,097	0,10	0,099	0,098	0,098
3		10	0,095	0,10	0,098	0,099	
4		6	0,142	0,149	0,148	0,147	
5	1500	8	0,147	0,150	0,148	0,146	0,148
6		10	0,146	0,15	0,147	0,148	
7		6	0,192	0,198	0,197	0,197	
8	2000	8	0,190	0,20	0,197	0,196	0,198
9		10	0,210	0,20	0,197	0,198	

Folosind expresia lui δ_m^P conform capitolului notații și valorile numerice conform datelor problemei, se obțin pentru δ_m^P valorile din tabelul 4.

Tabelul 4

Nr. crt.	l, mm	h, mm	δ_m^P, mm			
			400	600	800	1000
1, 2, 3,	1000	6, 8, 10	0,017	0,0204	0,0226	0,0242
4, 5, 6,	1500	6, 8, 10	0,025	0,02998	0,03324	0,03555
7, 8, 9.	2000	6, 8, 10	0,033	0,0395	0,04387	0,0469

Cu aceste mărimi calculate, eforturile de încovoiere în centrul plăcii, folosind relația (20), capătă valorile din tabelul 5;

Tabelul 5

Nr. crt.	l, mm	h, mm	$f_{r_1}^M = f_{t_1}^M$ N/mm²			
			400	600	800	1000
1	—	6	99,16	43,9	24,7	15,8
2	1000	8	130,1	58,5	32,9	21,1
3	—	10	161,8	73,1	41,1	26,4
4	—	6	148	65,7	37,0	23,7
5	1500	8	196,8	87,7	49,4	31,7
6	—	10	250	108,2	61,5	39,5
7	—	6	199,5	87,7	49,4	31,6
8	2000	8	258,3	117	65,8	41,1
9	—	10	320,4	143,8	80,9	52,6

iar eforturile în planul plăcii, cu valori maxime la $r = 0$, devin pentru $\frac{r_0}{a} = 0{,}9$ și $\nu = 0{,}3$, folosind relațiile (9) și (13):

$$f_{r_1}^m = f_{t_1}^m = \frac{Nr_1}{h} = \frac{Nt_1}{h} = 1{,}2286905\ E^* \cdot \frac{W_0^2}{a^2},$$

respectiv cu valorile din tabelul 6.

Tabelul 6

Nr. crt.	l, mm	h, mm	$f_{r_1}^m = f_{t_1}^m$ N/mm²			
			400	600	800	1000
1	—	6	13,6	6,0	3,4	2,16
2	1000	8	13,2	6	3,36	2,16
3		10	13,1	5,92	3,37	2,17
4	—	6	30,4	13,46	7,60	4,86
5	1500	8	30,2	13,50	7,61	4,88
6	—	10	31,2	13,20	7,55	4,87
7	—	6	55,1	23,95	13,50	8,65
8	2000	8	52	24	13,50	8,64
9	—	10	51,2	23,2	13,46	8,62

Efortul total, folosind relația (22), este

$$f_{r_1} = f_{t_1} = f_{r_1}^M + f_{r_1}^m \leqslant f_a^t = 125\ \text{N/mm}^2.$$

Se observă că, în cazul plăcii $Di = 400$ mm și în unele cazuri și la $Di = 600$ mm, efortul f_{r_1} depășește efortul admisibil.

Eforturile în țevile de fascicul calculate cu relația (23) au valoarea în toate cazurile $\approx 115 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} < f_a^t = 125 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$, iar eforturile în sudurile de îmbinare țevi-plăci tubulare au valorile din tabelul 7.

Tabelul 7

Nr. crt.	l, min	h, mm	f_{s_1}			
			400	600	800	1000
1	—	6	139,1	120,3	113,7	110,4
2	1000	8	148,7	125	116,2	112,1
3		10	158,9	129,6	119	113,9
4		8	179,4	138,1	123,7	116,8
5	1500	8	203	149	129,9	120,8
6		10	231,2	158,7	135,7	124,7
7		6	238,6	163,3	137,9	125,9
8	2000	8	272,9	182,6	148,7	132,8
9		10	311,3	198,6	159,3	139,6

Observații: În valorile lui f_{s_1} din tabel, ponderea lui f_{axt_1} este $\cong 105$ N/mm², restul aparține efortului Nr_1 — din plan.

Observații finale și concluzii

Săgețile W_0 rezultate din calcul conform tabelului 2 sînt aproximativ aceleași pentru o lungime „*l*" de țeavă de fascicul indiferent de diametrul $Di = 2\ a$ și grosimea h a plăcii tubulare.

Acest lucru se datorește faptului că ponderea valorii în expresia de calcul al săgeții o are termenul conținînd efectul reacțiunii elastice date de țevi, mult mai mare decît ceilalți

termeni conținînd efectul rigidității plăcii sau al extensiei planului median.

Săgeţile generate numai din presiune, tabelul 3, rămîn mici în comparaţie cu cele în care apare şi efectul dilatărilor diferenţiate confirmînd verificările experimentale prezentate în lucrarea [11].

Eforturile f_r^m, f_t^m, respectiv eforturile generate de deformarea planului median al plăcii tubulare (tabelul 6) fiind maxime, cînd: $f_{r_1}^m = f_{t_1}^m = C \cdot \frac{W_0^2}{a^2} E^*$, unde C = o constantă numerică, rezultă că sînt mari în cazul în care săgeţile W_0 şi constanta E^* sînt mari şi diametrul $Di = 2\ a$ este mic.

Eforturile din ţevile de fascicul calculate cu expresia $faxt = \left(W_0^P + \delta_m^P - \gamma \cdot l\right) \cdot \frac{E_t}{l}$ conduc la o valoare aproape constantă din cauza ponderii termenului în „γ" dilatările diferenţiate.

Eforturile din îmbinarea sudată ţevi fascicul-plăci tubulare (tabelul 7), cresc cu lungimea de ţeavă şi scad cu diametrul schimbătorului.

Peste o pondere cvasiconstantă $fs \cong 105\ \frac{N}{mm^2}$ datorită efortului axial, se adaugă cea a efortului Nr_1, astfel încît eforturile din îmbinare, în cazul considerării extensiei planului median devin mari.

Eforturi suplimentare dinamice în îmbinările sudate, generate de vibraţia fasciculului tubular, pot deveni importante în cazul schimbătoarelor de căldură cu plăci tubulare subţiri, necesitînd verificări corespunzătoare pentru fiabilitatea construcţiei.

Fără să rezolve toată complexitatea problemelor, modelul de calcul prezentat, dă o expresie matematică, adecvată, într-o formulare teoretică corespunzătoare, noţiunii de placă tubulară, subţire, elastică, şi permite, pe baze judicioase, adoptarea unor dimensiuni economice construcţiei cu dozarea mai exactă a nivelului de efort.

Notaţii

$a = \frac{Di}{2}$ — reprezintă raza exterioară maximă a plăcii tubulare considerată în calcul, limitată la diametrul interior al mantalei, mm

$A = \frac{\pi}{4} Di^2$ — aria secţiunii transversale delimitată de diametrul interior al mantalei, mm²

$A_0 = \pi r_0^2$ — aria cercului circumscris fasciculului de ţevi, ţevile izolate nu se consideră, mm²

$At = \pi(de - St) \cdot St$ — aria secţiunii transversale a ţevii de fascicul, mm²

b — raza exterioară a flanşei de aparat la care se sudează placa tubulară (fig. 3 a), mm

$B = \pi(Di + Sm)Sm$ — aria secţiunii transversale a mantalei, mm²

$C = n \frac{\pi}{4} do^2$ — aria găurilor în placa tubulară, mm²

do — diametrul găurilor în placa tubulară, mm

de — diametrul exterior al ţevilor de fascicul, mm

di — diametrul interior al ţevilor de fascicul, mm

Di — diametrul interior al mantalei (fig. 3a), mm

$D = \frac{E \cdot h^3}{12(1 - \nu^2)}$ — rigiditatea la încovoiere a plăcii tubulare neperforate, N·mm

$D^* = \frac{E^* \cdot h^3}{12(1 - \nu^{*2})} = \eta \cdot D$ — rigiditatea la încovoiere a plăcii tubulare perforate, [3,5] N·mm

E — modul de elasticitate longitudinal placă tubulară neperforată N/mm²

E^* — modul elasticitate longitudinal, placă tubulară perforată, la temperatură de calcul, N/mm²

E_m/E_t — modul de elasticitate longitudinal, manta/ţevi fascicul, la temperatura de calcul, N/mm²

$f_r^m = \frac{Nr}{h}$ — efort radial unitar de membrană în placa tubulară, N/mm²

$f_t^m = \frac{Nt}{h}$ — idem tangenţial, N/mm²

$f_r^M = 6 \cdot \frac{Mr}{h^2}$ — efort radial de încovoiere în placă tubulară, N/mm²

$f_t^M = 6 \cdot \frac{Mt}{h^2}$ — idem tangenţial, N/mm²

f_{ap}^t — rezistenţă admisibilă material placă tubulară conform prescripţiilor de calcul ISCIR, C4 — în vigoare, N/mm²

f_{at}^t — idem în materialul ţevilor, N/mm²

h — grosimea de calcul a plăcii tubulare, mm

$K = \left[\frac{N}{D^*}\right]^{0,25}$ — factor de curbură placă tubulară, l/mm

$Km = \frac{\pi \cdot Em \cdot (Di + Sm) \cdot Sm}{Et \cdot n_1 \cdot At}$ — raportul rigidităţii manta ţevi

L — lungime ţevi fascicul, mm

$l = \frac{L}{2}$ — jumătate din lungimea ţevilor fascicul, mm

M — sarcina transversală pe unitatea de suprafaţă a plăcii tubulare conf. [3], N/mm²

n — numărul de găuri în placa tubulară egal cu numărul de bucăţi de ţevi de fascicul

n_1 — numărul ţevilor considerate că acţionează ca reazem elastic pe placa tubulară, buc.

$n_1 = n$ în cazul schimbătoarelor cu fascicul tubular rigid, buc

n_1 — aproximativ ultimele 2 rînduri de ţevi de la periferia plăcii tubulare la schimbătoarele cu compensator conform [2], buc.

$N = \frac{Et \cdot n_1 \cdot At}{1 \cdot A_0}$ — Constanta reacţiunii elastice a ţevilor de fascicul, N/mm/mm²

Nr — efort radial pe unitatea de lungime în planul, plăci tubulare, N/mm

Nt — idem tangenţial, N/mm

pcm — presiunea de calcul în spaţiul intertubular, M·Pa

pct — idem în spaţiul tubular, M·Pa

$p = pcm - pct\left(1 + \frac{nA \cdot t}{A - C}\right)$ — presiune de calcul combinată în cele două spaţii, $M \cdot Pa$

$q = p$ — sarcină uniform distribuită considerată în calcul în cazul sarcinii din presiune, $M \cdot Pa$

$q = pcm - pct\left(1 + \frac{n \cdot At}{A - C}\right) + \gamma \cdot Et \cdot \frac{n \cdot At}{A - C}$ cînd acţionează şi dilatări diferenţiate, conf. [3], N/mm².

r — rază curentă pe placa tubulară, mm

r_{mc} — rază medie compensator, dilataţie mm

r_0 — raza cercului circumscris fasciculului de ţevi, ţevile izolate nu se consideră, mm

sau teoretic:

$r_0 = V\left(\frac{n}{\theta}\right)^{0,5}$, mm

θ — 3,63 pentru distribuţia în Δ a ţevilor şi

θ — 3,14159 pentru distribuţia în $\square$ a ţevilor

Ss — grosime sudură îmbinare ţevi fascicul-plăci tubulare, mm

S_m — grosime de calcul manta, mm

St — grosime perete ţevi fascicul, mm

t_0 — temperatura mediului ambiant la asamblarea cu sudură a ţevilor cu plăcile tubulare $\cong 20°C$,

t_m — temperatură medie perete manta, °C

t_t — temperatură medie perete ţevi, °C

u — componenta radială a deplasării unui punct din planul median al plăcii tubulare, mm

V — pasul de distribuţie al găurilor în placa tubulară, mm

W — componenta transversală (săgeata) a deplasării unui punct din planul median al plăcii tubulare, mm

W_0^P — săgeata transv. maximă considerînd numai sarcina $q = p$, mm

W_0 — săgeata transversală maximă a plăcii tubulare, din sarcini termice + presiune, mm

Z_s — coeficient de rezistenţă îmbinare sudată $= 0,7 \div 1$ suduri testate vezi [8] pag. 411.

α_m — coeficient dilatare lineară manta, 1/°C

α_t — idem ţevi fascicul, 1/°C

$\beta_f = \left[\frac{12(1-\nu^2)}{Di^2(b-a)^2}\right]^{0,25}$ — factor curbură taler flanşă aparat la care se sudează placa tubulară (fig. 3 a), 1/mm

$\gamma = \alpha_t(t_t - t_0) - \alpha_m(t_m - t_0)$ — factor dilatare diferenţiată [3,5]

$$\delta_m = \left[pct \cdot A + \pi \cdot a^2 \cdot p - \frac{\pi \cdot r_0^2 \cdot E_t \cdot n \cdot At \cdot W_0^P}{1 \cdot A}\left(1 - \frac{r_0^2}{2a^2} + \frac{r_0^2}{a^2}\ln\frac{r_0}{a} - \frac{r_0^2}{4a^2}\right)\right] \cdot \frac{1 \cdot A}{Em \cdot B \cdot A + \pi \cdot r_0^2 \cdot Et \cdot n \cdot At}, \text{ mm}$$

δ_m^P — alungire manta generată de sarcina $q = p$, mm (relaţie dedusă din ecuaţia de echilibru a sarcinilor pe placa tubulară subţire, [3].)

δ_t — alungire ţevi, mm

ε_r — deformaţie specifică radială a planului median al plăcii tubulare

ε_t — idem tangenţială

ν — coeficient contracţie transversală material placă tubulară

ν^* — coeficient contracţie transversală placă perforată conf. [5]

$\nu_\Delta^* = 0,122 + 0,06\left(1 - \frac{di}{V}\right) + \frac{0,071}{1 - \frac{di}{V}}$ — pentru distribuţia triunghiulară a găurilor în placă

$\nu_\square^* = 0,13\left[3 - \left(1 - \frac{di}{V}\right)\right]$ — pentru distribuţia în pătrat

η — factor (flexibilitate) corecţie rigiditate placă tubulară conf. [3] afectat de indice Δ sau $\square$ se referă la distribuţia în triunghiu sau în pătrat a găurilor

$\eta = \frac{A - C}{A}$ pentru găuri distribuite uniform pe toată placa conf. [3] recomandat în cazul solicitărilor la încovoiere sau,

$\eta = 1 - \frac{\pi d_0^2}{4 \cdot V^2}$ pentru placă neacoperită complet de găuri

$\eta_\Delta = \frac{1}{0,6548} \cdot \frac{1 - \nu^2}{1 + \nu^*}\left(0,96 - \frac{di}{V}\right)$; $\eta_\square = \frac{1}{0,6548} \cdot \frac{1-\nu^2}{1+\nu^*} \cdot \left(1,01 - \frac{di}{V}\right)$ prelucrat în conf. [5].

Bibliografie

1. * * * Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association (TEMA), New York, 1978.
2. * * * A. D. Merkblatt B. 5., 1970
3. MILLER, K. A. G., Proc. Inst. Mech. Eng. 1 B, 1952, p. 215.
4. GARDNER, K. A. Jl. Applied Mechanics 19, 1952, p. 159.
5. GARDNER, K. A, Tubesheet Design., A Basis for Standardization. Comunicare Congres Delft, 1969
6. TIMOSHENKO, S., WOINOWSKI-KRIGER, S., Teoria plăcilor plane şi curbe. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968, p. 436
7. * * * Manualul inginerului mecanic 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959, p. 457.
8. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Code of American National Standard Sect. VIII. Div. 1. ed. 1977, p. 412
9. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Code an American National Standard Sect. VIII Div. 2, ed. 1981.
10. * * * C.4.78, Prescripţii tehnice pentru recipiente sub presiune Colecţia ISCIR, ed. 1979
11. MAMON, L. I., Himiceskoe i nefteanoe maşinostroenie, nr. 11, 1970, p. 47
12. * * * Manualul Inginerului I, Ed. Tehnică Bucureşti 1965, p. 200

Intrat în redacţie: 5.IX.1983

Chimia analitică și controlul de calitate

În zilele de 17—18 mai 1984 a avut loc la Cîmpulung-Muscel cea de-a IV-a Consfătuire pe țară „Chimia analitică și controlul de calitate" organizată de Comisia de chimie analitică din cadrul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Consiliul Județean al Sindicatelor Argeș, cu sprijinul Comitetului Orășenesc de Partid și al Combinatului de Fibre Sintetice, Cîmpulung-Muscel.

Consfătuirea a fost deschisă de tovarășul ing. Liviu Rugină directorul tehnic al C.F.S. Cîmpulung-Muscel, avînd alături în prezidiul ședinței inaugurale pe tovarășul Gheorghe Oancea prim-secretar al Comitetului Orășenesc de Partid Cîmpulung-Muscel, Stela Stoian secretar al Consiliului Orășenesc al Sindicatelor din Cîmpulung-Muscel, dr. chim. Paul Gh. Zugrăvescu din partea Ministerului Industriei Chimice, prof. dr. doc. Constantin Luca și prof. dr. doc. George Emil Baiulescu de la Institutul Politehnic București — Facultatea de Tehnologie Chimică.

În cuvîntul său tovarășul prim-secretar Gheorghe Oancea a salutat cu căldură pe participanții la consfătuire și a prezentat apoi un scurt istoric al orașului, etapele sale de dezvoltare economică și socială, precum și contribuția industriei chimice în viața orașului, prin intrarea recentă în funcțiune a noului combinat de fibre sintetice.

În continuare, dr. chim. Paul Zugrăvescu a salutat consfătuirea din partea conducerii ministerului și a subliniat marea importanță pe care o are chimia analitică pentru industrie începînd cu introducerea în circuitul economic a unei materii prime și terminînd cu controlul de calitate al produselor finite.

Ținînd seama de sarcinile și cerințele actuale ale industriei chimice, tov. Paul Zugrăvescu a menționat o serie de probleme pentru care specialiștii din domeniul chimiei analitice trebuie să contribuie direct și rapid (ex. determinarea urmelor de oxid de etilenă în reperele de uz medical supuse sterilizării cu acest gaz; determinarea rapidă a conținutului de argint în soluțiile reziduale obținute după developarea materialelor fotosensibile; recuperarea unor elemente utile din catalizatorii uzați; realizarea unor dispozitive de semnalare și avertizare pentru industria petrochimică, depozitarea și distribuirea unor produse petrochimice ș.a.)

În cadrul consfătuirii s-au prezentat cinci conferințe plenare, și anume:

„Aplicațiile recente în chimia analitică a combinațiilor complexe cu liganzi macrociclici" (prof. C. Luca); noutăți privind „Electrozii — membrană în analiza farmaceutică și biomedicală" (dr. V. V. Coșofreț); „Integrarea laboratoarelor analitice de control în procesele industriale" (dr. ing. D. Ciomârtan); „Cromatografia de lichide prin penetrație" (dr. V. Ilie); „Prezent și perspective" în construcția de aparate de analiză în cadrul Institutului de Chimie Cluj-Napoca, lucrare prezentată de ing. L. Savici și realizată împreună cu un colectiv compus din Bokor A., Cătineanu, I., Czegledi L., Florea S., Lupșan I., Moldovan D., Olariu V., Pop D., Todor L. și Zbucea M.

Realizările acestui colectiv au stîrnit un mare interes în rîndul specialiștilor. S-au prezentat următoarele aparate: spectrofotometru în domeniul vizibil, silicometru, refractometru de proces, fotodensimetrul cromatografic, avertizoare de gaze toxice și flamfotometru.

Lucrările consfătuirii s-au desfășurat în cadrul a două secții de specialitate:

Secția I-a „Metode electrometrice și spectrometrice de analiză" (34 lucrări).

Secția a II-a „Metode de separare și diverse alte metode de analiză" (35 lucrări).

Secția I a inclus probleme legate de metode electrometrice și spectrometrice de analiză. Un grup de lucrări din cadrul acestei secții a tratat aspectele teoretice și aplicative ale electrozilor—membrană ioni selectivi. Deși selectivitatea acestor electrozi este, de fapt, limitată datorită interferențelor multiple și dependenței puternice a semnalului de componenții soluției, în special forța ionică, electrozii — membrană pot fi utilizați cu deplin succes în stabilirea punctului de echivalență al determinărilor potențiometrice. Acești electrozi au găsit o largă utilizare atît în determinări de ioni anorganici, cît și în cazul a numeroase clase de substanțe organice.

Grupul de lucrări referitoare la metoda polarografică a scos în evidență aspecte fundamentale ale proceselor chimice și electrochimice care se produc la electrozi și care influențează reacțiile de determinare analitică. S-a scos în evidență faptul că multe substanțe organice care nu participă direct în reacții redox pot fi determinate polarografic datorită reacțiilor chimice care se suprapun peste reacția cu transfer de sarcină la electrozi, în special reacțiile de complexare și protonizare.

În cadrul metodelor spectrometrice au fost prezentate lucrări bazate pe absorbție atomică, spectrometrie de emisie, spectrometrie în flacără, fluorescență de raze X, absorbție în infraroșu, vizibil și ultraviolet.

Prin aceste procedee s-au rezolvat probleme complexe, ca: determinarea impurităților de hafniu în zirconiu, impurităților de titan, a zirconiului în compuși de uraniu, nitroderivaților din pesticide, a microcantităților de pămînturi rare în prezența toriului și uraniului etc. Alt grup de lucrări a tratat determinarea prin metode spectrometrice a compușilor activi din legume, fructe, uleiuri etc.

Secția a II-a a inclus metode de separare și diverse metode de analiză.

Rezultate interesante pentru determinări analitice au fost prezentate în lucrări care s-au bazat pe metode de extracție lichid — lichid, în care formarea complecșilor chelatici stabili joacă rolul important în mecanismul multor reacții de separare, la contactul a două faze lichide. Eficiența acestor procese este mărită atunci cînd se folosesc efectele de sinergism ce intervin în sisteme multicomponente.

Posibilitățile extinse ale metodelor cromatografice au stat la baza unui număr mare de lucrări, prin care s-au rezolvat probleme diverse și importante.

Prin cromatografia pe strat subțire au fost caracterizate sisteme diverse: antibiotice, hormoni, amine, săruri de uranil etc.

Cromatografia de gaze a fost folosită în determinări de manitol în lichide biologice, de impurități în diverse substanțe, de hidrocarburi aromatice polinucleare, de impurități în ape, de distribuție de mase moleculare etc.

Analiza termică a fost aplicată în lucrări asupra caracterizării calității cărbunilor, controlului calității cimentului și studiului unor fosfați ai metalelor din grupa a III-a.

Un număr mare de lucrări importante și de mare utilitate practică asupra mai multor sisteme au fost incluse de asemenea, în cadrul acestei secții.

În cadrul programului consfătuirii a fost inclusă o vizită la Combinatul de Fire Sintetice care, în afara interesului stîrnit de procedeul modern de fabricare, a atras atenția prin ordinea și buna organizare a locului de muncă.

Prin această consfătuire s-a realizat un schimb de experiență nu numai în cadrul strict al prezentării de lucrări ci totodată prin contacte directe, care au făcut posibilă informarea specialiștilor asupra preocupărilor, realizărilor recente, noutăților și tendințelor existente în diverse domenii ale chimiei analitice, ale controlului de calitate, atît de necesar în unitățile productive.

Participarea a peste 120 specialiști din unități productive, institute de cercetare și învățămînt superior nu numai din cadrul industriei chimice, temele abordate, nivelul teoretic ridicat și numeroasele aplicații practice evidențiate atît în cadrul lucrărilor prezentate cît și în discuțiile pe marginea acestora, modul de organizare a consfătuirii și interesul manifestat de specialiștii participanți, ne permite să afirmăm că această consfătuire și-a atins scopul, contribuind în acest fel la mobilizarea specialiștilor din acest domeniu pentru rezolvarea cu prioritate a problemelor specifice.

NELIA MIHĂILĂ

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Chimicale fine și specialități

Sub acest titlu, în ultimul trimestru al anului 1983 revista britanică European Chemical News a editat un supliment în care se oglindesc, în cele 10 articole, noile tendințe de dezvoltare a producției de chimicale fine și specialități, în țările vest-europene și în alte țări ce dețin o industrie chimică dezvoltată, în conjunctura actuală a economiei mondiale. Din toate publicațiile de specialitate din ultimii 2—3 ani rezultă că, în mod deosebit în țările vest-europene, în S.U.A., Japonia și Canada, s-au construit capacități de producție uriașe în industria chimică, în ultimele decenii, care au devenit ulterior excedentare, situație în care au fost dezafectate sute de instalații din aproape toate subramurile industriei chimice (industria de acid sulfuric, de îngrășăminte chimice, industria clorosodică, industria petrochimică, cea a fibrelor sintetice, a maselor plastice etc.). Dezafectarea acestor instalații, ca efect al scăderii consumului, față de capacitățile de producție instalate, s-a făcut după ce menținerea lor în funcțiune, cîteva luni sau chiar cîțiva ani, a dus la realizarea unor pierderi materiale importante.

În această conjunctură, este evident că afectarea de noi fonduri de investiții pentru dezvoltarea industriei chimice pe linia produselor convenționale nu își găsește nici o justificare în țările menționate, motiv pentru care investitorii s-au orientat spre fabricarea unor produse de mic tonaj, destinate unor ramuri industriale cu indici de creștere a producției, mai mari decît cei ce se întrevăd a fi realizați în industria chimică, cum ar fi industria electronică, a produselor de diagnostic, polimeri și adezivi speciali etc.

Întrucît producția unor astfel de produse a luat un avînt deosebit, în ultimii ani, pe seama acestei activități (de relativ scurtă durată) s-au făcut numeroase studii din care, în principal, se desprind următoarele aspecte:

— producția de chimicale fine și specialități nu s-a dezvoltat în cadrul unor întreprinderi independente, decît cu foarte rare excepții, ci în cadrul întreprinderilor chimice existente, în care, fie că au pornit de la aceleași materii prime ca și pentru producția de bază, dar folosind tehnologii diferite, au scos produse noi, solicitate în cantități relativ mici, de alte sectoare industriale, fie că au folosit în linii mari tehnologia aplicată pentru realizarea producției de bază la diferite alte materii prime, și au obținut o gamă de produse noi. O altă cale de dezvoltare a producției de chimicale fine și specialități a fost generată de necesitatea valorificării subproduselor și a deșeurilor, impusă de măsurile tot mai severe ce se introduc pe linia prevenirii poluării mediului înconjurător.

Exemplele sînt numeroase pentru toate cele trei cazuri care au promovat extinderea acestei activități, ce a devenit, în ultimul timp, o nouă subramură a industriei chimice, cea a chimicalelor fine și a specialităților.

Astfel, compania Ethyl Corporation s-a specializat în procesul de ortoalchilare, iar compania SNPE, în procese de fosgenare, în timp ce compania Ward—Blenkinsop, din Anglia, s-a specializat în realizarea de catene laterale, pentru penicilinele semisintetice.

Compania olandeză DSM și-a dezvoltat un sector de chimicale fine, valorificînd subprodusele rezultate din instalațiile proprii, iar compania britanică Alginate Industries a dezvoltat producția de chimicale fine, valorificînd superior algele marine, folosite inițial numai la producția de alginați.

În cercurile de specialitate, cele două noțiuni, cea de chimicale fine și cea de specialități, au căpătat, în ultimul timp, conținuturi distincte.

Astfel, în timp ce chimicalele fine sînt considerate produse de mic tonaj, ce se vînd în funcție de compoziție, specialitățile sînt, de asemenea, produse de mic tonaj dar se vînd în funcție de proprietăți (de exemplu, un adeziv sau un polimer special cu proprietăți deosebite etc.).

Această clasificare este utilă și datorită faptului că activitatea legată de fabricarea și lansarea pe piață a unui nou produs diferă în funcție de cărei grupe aparține acesta.

Tabelul 1

Ramura	Valoarea vînzărilor, mil. $	Indice mediu anual de creștere 1982—1990, %
Specialități pentru extracția țițeiului	5 220	7
Specialități pentru agricultură	5 300	3
Specialități pentru electronică	2 240	13
Pelicule pentru industrie	3 900	3
Lubrifianți speciali	3 200	2
Detergenți speciali	2 800	3
Polimeri speciali	1 675	9
Produse de diagnostic	1 400	10
Adezivi	1 500	7
Aditivi pentru materiale plastice	1 575	5
Aditivi pentru lubrifianți	1 500	3
Aditivi alimentari	1 200	4
Chimicale fotografice	950	7
Catalizatori	1 525	5
Aditivi pentru tratarea apei	900	5
Aditivi pentru tratarea apei	900	5
Aditivi pentru industria textilă	750	4
Aditivi pentru finisarea metalelor	550	3
biocide	500	4
Chimicale cosmetice	510	3
Agenți tensioactivi speciali	400	6
Aditivi pentru prelucrarea cauciucului	450	4
Reactivi	350	5
Explozivi	400	3
Specialități pentru industria hîrtiei	330	4
Specialități pentru rafinării	250	5
Aditivi pentru lacuri și vopsele	275	3
Aditivi pentru ind. minieră	235	3
Aditivi pentru uleiuri	200	4
Aditivi pentru cerneala tipografică	165	3
Aditivi pentru turnătorie	130	3

Astfel, în cazul în care se intenționează lansarea unui produs cu un grad de puritate cunoscut, pentru un anumit domeniu de utilizare, aceasta este condiționată de obținerea unei tehnologii eficiente, de existența materiilor prime necesare și de existența unor consumatori certi, din cei care cunosc produsul, chiar dacă a fost fabricat înainte de alți producători.

Tabelul 2

Ramura	Domeniul	Indice mediu anual de creștere 1982—1990, %	
		ramură	domeniu
Specialități pentru electronică	— materiale pentru procese cu plasmă	13	40
	— materiale pentru celule fotovoltaice	13	40
	— pelicule speciale	13	20
	— pelicule conductive	13	20
	— chimicale fotovoltaice	13	40
Chimicale cosmetice	— chimicale absorbante de UV	3	8
Reactivi	— biochimicale	5	9
Detergenți speciali	— detergenți alimentari pentru rest.	3	8
Lubrifianți speciali	— fluide semisintetice și sintetice	2	10
Catalizatori	— catalizatori de hidrotratare	5	10
Specialități pentru diagnostic	— reactivi neizotopi pentru teste de imunitate	10	20
Agenți tensioactivi speciali	— substanțe amfoterice	6	8

În cazul lansării unei noi specialități, activitatea se complică însă mult, întrucît producătorul trebuie să acorde multă asistență tehnică, deoarece el vinde, în final, proprietăți și nu produse. Din această categorie de produse fac parte noii antioxidanți, agenții tensioactivi, biocidele, care au o funcție specifică și își găsesc aplicații în mai multe ramuri industriale.

Astfel, compania Allied Colloids produce agenți de floculare destinați atît industriei hîrtiei și celulozei, cît și instalațiilor de flotație destinate concentrării minereurilor, precum și instalațiilor de epurare a apelor reziduale, furnizorul garantînd beneficiarului, în condiții de lucru date, anumite efecte utile.

La marile companii chimice vest-europene și nord-americane, ponderea chimicalelor fine și a specialităților a atins, în anul 1983, în medie, 10% din valoarea vînzărilor, restul de 90% fiind reprezentată de produsele de mare tonaj. Numeroși specialiști apreciază că, pînă la sfîrșitul actualului deceniu, ponderea acestora va spori, pînă la 60% din valoarea totală a vînzărilor, ceea ce reprezintă o creștere medie anuală a vînzărilor de 8,8%. Beneficiile la această nouă subramură a industriei chimice variază între 6 și 8%, în timp ce, la produsele de mare tonaj, numai între 1,5 și 2%. În această conjunctură, o serie de companii mari ca Union Carbide, Dow Chemical, BASF, ICI etc. au trecut, sistematic, la extinderea activității pentru dezvoltarea producției de chimicale fine și specialități.

În S.U.A., consumul anual de specialități a totalizat, în anul 1982, 40 mrd. dolari și se apreciază că va atinge 61 mrd. dolari, în anul 1990 (tot în prețuri 1982). Pe grupe de beneficiari, întreaga producție de specialități este împărțită în 30 de ramuri la care, pînă în anul 1990, se întrevăd indici anuali de creștere a consumului de specialități diferiți, așa cum rezultă din tabelul 1, în care se indică și valoarea vînzărilor, în anul 1982.

Conform acestui studiu, dinamica medie anuală de creștere a producției întregii grupe de chimicale fine și specialități, în perioada 1982—1990, este prevăzută a fi de 5%, din care, specialitățile din industria electronică și pentru diagnostic vor cunoaște indici medii anuali mult mai mari (respectiv 13 și 10%).

Studii mai adîncite cu privire la necesitățile reale de specialități au dus la concluzia că, în interiorul fiecărei ramuri există domenii în care creșterea consumului de chimicale fine și specialități va cunoaște un indice mediu anual mult mai mare decît cel mediu al ramurii, așa cum se exemplifică în tabelul 2.

Oricum, în actualul deceniu, principalele domenii ce prezintă un interes deosebit sînt specialitățile axate pe creșterea gradului de extracție a țițeiului din zăcămînt, specialitățile necesare industriei electronice, cele necesare agriculturii, precum și produsele necesare diagnosticelor.

Orientarea industriei chimice, din țările capitaliste industrializate, spre dezvoltarea producției de chimicale fine și specialități constituie cea mai importantă restructurare a industriei chimice din aceste țări, în perioada de după cel de-al doilea război mondial.

Ea este generată atît de existența unui excedent de capacități de producție, pentru produsele de mare tonaj, cît și de tendința deplasării industriei petrochimice și a îngrășămintelor cu azot spre zonele bogate în zăcăminte de țiței și gaze naturale, ale căror costuri de extracție sînt mult mai mici decît ale celor din zăcăminte submarine, sau a celor de pe uscat, în curs de epuizare, iar desfacerea producției de produse de mare tonaj, la nivelul capacităților de producție existente, se întrevede a se realiza atît de tîrziu, încît noi investiții axate pe dezvoltarea producției acestora, în țările avansate din punct de vedere industrial, nu își găsesc oportunitatea.

În aceste condiții, realizarea unor produse de mic tonaj, care să permită o valorificare superioară a materiilor prime folosite și care să fie consumate de ramuri industriale cu un indice mediu anual de creștere a producției mai mare decît cel al produselor finite, oferite de către industria chimică de mare tonaj, alături de avantajele economice pe care le prezintă (investiții specifice reduse, costuri mici, beneficii mai mari etc.) apare pe deplin justificată.

ECN, 1104/83

M.L

• tehnico-științifice

Utilizarea de agenți antiaglomeranți la condiționarea îngrășămintelor chimice

Întrucît din momentul fabricării îngrășămintelor și pînă la utilizarea acestora pot trece luni sau chiar ani de zile, perioadă în care acestea trebuie să își păstreze proprietățile de curgere, neaglomerîndu-se, producătorii de îngrășăminte chimice sînt tot mai mult preocupați de măsurile ce trebuie luate pentru prevenirea aglomerării acestora, în timpul depozitării.

Din cercetările întreprinse, a rezultat că în procesul de aglomerare a îngrășămintelor, în timpul depozitării, s-au încercat numeroase soluții ca:

— uscarea avansată a îngrășămintelor, înainte de ambalare, pentru reducerea conținutului de umiditate a acestora;

— fabricarea de îngrășăminte granulate, cu granule mari și de mărime uniformă, în vederea reducerii punctelor de contact dintre granule;

— realizarea de saci etanși la umiditate și depozitarea îngrășămintelor în spații cît mai reci și lipsite de umiditate;

— folosirea de agenți antiaglomerați netoxici, pentru plante, animale sau oameni.

Agenții antiaglomerați folosiți sînt, în linii mari, de două tipuri, și anume pulberile inerte, la care compoziția chimică nu este atît de importantă ca forma fizică sub care se află și agenții activi, care, datorită compoziției chimice pe care o au, modifică tensiunea interfacială dintre suprafața cristalelor și faza lichidă, generată de umiditate, împiedicînd, pe această cale, tendința de aglomerare.

Folosirea de pulberi inerte în condiționarea îngrășămintelor, pentru prevenirea aglomerării acestora, este folosită de mai mulți ani.

În general, se utilizează după necesitate, kiselgurul, caolina, argila, talcul, creta etc., în cantități de 1—4% din greutatea îngrășămintelor, sub formă de pulberi fine, aderente pe suprafața granulelor. Aceste pulberi acționează ca o barieră mecanică între particulele individuale de îngrășăminte și absorb umiditatea de pe suprafața acestora.

Cu toate acestea, utilizarea pulberilor inerte nu a avut o largă răspîndire, datorită faptului că acestea nu au proprietăți antiaglomerate întru totul satisfăcătoare, în cazul îngrășămintelor cu tendință mare de aglomerare. Astfel, caolinul sau argila fin măcinată, avînd granulație de, minim 50%, pînă la 1 milimicron, și, peste 90%, pînă la 10 milimicroni, se poate utiliza (ducînd la rezultate satisfăcătoare) la îngrășămintele complexe și la uree, dar nu și în cazul azotatului de amoniu, unde se pot folosi amestecuri de caolin și aditivi organici de tipul aminelor hidrofobe. Diatomita, în schimb, deși are o aderență mai proastă, se comportă mai bine ca agent antiaglomerant, în cazul azotatului de amoniu.

Agenții activi de suprafață, cuprinzînd un grup hidrofob nepolar și unul sau mai multe grupe hidrofile polare (ca de exemplu grupe sulfonice sau aminice), și-au găsit o utilizare largă, ca agenți antiaglomeranți, în industria de îngrășăminte chimice, în ultimii ani.

În funcție de natura grupei polare, agenții tensioactivi se împart în ionici și neionici, iar cei ionici în cationici și anionici.

Dintre agenții tensioactivi neionici, polioxietilena are o utilizare relativ restrînsă, ca antiaglomerant pentru îngrășăminte. În aceeași situație, se află și uleiurile de siliconi, deși sînt utilizați ca antiaglomeranți la multe alte pulberi.

Mai răspîndite în condiționarea îngrășămintelor sînt substanțele tensioactive anionice, de tipul arilalchilsulfonaților obținuți din naftalină sau derivați ai benzenului.

Și mai larg utilizați în condiționarea îngrășămintelor sînt agenții tensioactivi cationici de tipul aminelor, care acționează ca agenți antiaglomeranți, prin trei mecanisme diferite:

— prin formarea unei particule hidrofobe pe suprafața particulelor;

— prin reducerea adeziunii capilare dintre particule;

— prin înhibarea procesului de nucleație și modificarea tendinței de creștere a cristalului.

Aminele cu catenă lungă sînt folosite în cantități de 150—300 g/t de îngrășămînt.

Săruri anorganice, parțial sau total hidratate, pot fi, de asemenea, utilizate ca agenți antiaglomeranți la condiționarea îngrășămintelor. Cele total hidratate sînt mai indicate în cazul îngrășămintelor cristalizate, mai ales cînd sărurile conțin cationi polivalenți. Astfel, pentru prevenirea aglomerării amestecului de sulfați și azotat de amoniu, sărurile de fier s-au dovedit a fi un bun agent antiaglomerant, tot așa după cum azotatul de magneziu s-a dovedit a fi un agent antiaglomerant bun, în cazul azotatului de amoniu granulat.

O altă grupă de substanțe ce pot fi utilizate ca agenți antiaglomeranți sînt substanțele organice lipsite de proprietăți tensioactive, care formează o peliculă, rezistentă la umiditate, pe suprafața particulelor de îngrășăminte. Dintre acestea, unele sînt inerte, iar altele reactive.

Dintre agenții inerți, parafina singură sau în amestec cu o pulbere inertă este un exemplu de bun agent antiaglomerant, după cum clorsilanii constituie agenți antiaglomeranți hidrofobi reactivi. Formaldehida, folosită ca agent antiaglomerant pentru uree, constituie un exemplu de polimer reactiv.

În funcție de tipul de antiaglomerant folosit, diferă și modul de aplicare a acestuia pe suprafața particulelor de îngrășăminte. Pulberile inerte se aplică, de obicei, prin amestecare cu particulele de îngrășăminte într-un aparat cu tambur rotativ. Alți agenți antiaglomeranți lichizi sînt pulverizați pe suprafața particulelor de îngrășăminte, în aparate similare.

Printre agenții lichizi antiaglomeranți, realizați recent, figurează și doi agenți tensioactivi cationici, SK-fert realizat în Spania și Galoryl realizat în Franța. În India, se utilizează un alt antiaglomerant, denumit Fertflo.

Aceste produse, folosite în cantități de ordinul a 150—300 g/t de îngrășăminte cu azot și de ordinul a 100 g/t de superfosfat, pot fi aplicate și în timpul granulării.

Testele de comportament al noilor agenți antiaglomeranți s-au axat pe studierea comportării azotatului de amoniu, a azotatului de amoniu și calciu și a ureei, sub influența următorilor parameri de depozitare: presiune, durată, temperatura, umiditate relativă, umiditate inițială și finală a îngrășămîntului, cantitatea de agent antiaglomerant.

Din datele de laborator prezentate, deși lipsesc metode standard, acceptate internațional, pentru obținerea unor rezultate realmente comparabile, rezultă că agenții folosiți împiedică efectiv aglomerarea.

Problema agenților antiaglomeranți pentru condiționarea îngrășămintelor, în general, și a celor azotoase, în special, deși nu e nouă, a căpătat noi dimensiuni, în ultimii ani, ca urmare a reducerii fabricației acestora, în țările mari consumatoare, lipsite însă de materii prime ieftine (de exemplu Japonia, S.U.A., țările vest-europene) și a deplasării producției spre țările ce dețin importante zăcăminte din gaze naturale ieftine (U.R.S.S. și țările din Orientul Mijlociu) situație în care distanța dintre producători și consumatori s-a mărit considerabil și, în mod corespunzător, și durata de depozitare.

În aceste noi condiții, a apărut necesară stimularea cercetării și a realizării unor noi agenți antiaglomeranți, cît mai eficienți din punctul de vedere al efectului util și al costului. De aceea, se apreciază că problema nu trebuie considerată ca încheiată, timpul și munca de cercetare decurgînd, în continuare, pentru realizarea de antiaglomeranți tot mai buni.

Nitrogen, 146/1983

M.L.

tehnico-ştiinţifice

Cercetări în vederea folosirii unor îngrăşăminte cu azot naturale

Utilizarea îngrăşămintelor minerale constituie, în prezent, unul din elementele de bază ale agriculturii moderne, în vederea obţinerii unor recolte cît mai mari. Cu excepţia ultimilor doi—trei ani, cînd, ca efect al crizei economiei mondiale, consumul mondial de îngrăşăminte minerale a stagnat, el a cunoscut, în ultimele decenii, o creştere continuă care a generat, în mod inerent, şi o creştere a capacităţilor de producţie şi a consumului de materii prime necesare realizării acestora.

În ceea ce priveşte îngrăşămintele azotoase, acestea ocupă o poziţie specială, întrucît stagnarea consumului nu s-a datorat suprasaturaţiei pieţii cu produse finite, ci creşterii extraordinare a costurilor, ca urmare a creşterii preţurilor hidrocarburilor, ce constituiau, în industria amoniacului, materia primă de bază. Pentru majoritatea agricultorilor, creşterea deosebită de mare a fixării azotului atmosferic sub formă de amoniac şi derivaţi ai acestuia, a devenit în multe cazuri principalul motiv pentru restrîngerea consumului de îngrăşăminte azotoase.

Faptul că, chiar în ipoteza (nu foarte realistă) a reducerii costului îngrăşămintelor cu azot, industria îngrăşămintelor chimice continuă să consume cantităţi uriaşe de resurse energetice foarte valoroase şi neregenerabile, a dus pe mulţi cercetători la ideea amplificării cercetărilor pentru utilizarea unor îngrăşăminte naturale, ce folosesc, în ultimă analiză, energia solară, practic inepuizabilă. Dintr-o evaluare recentă, cantitatea totală de azot atmosferic fixat sub formă de îngrăşăminte chimice pe plan mondial, a atins, în anul 1983, circa 60 mil. t, în timp ce cantitatea de azot fixată pe cale biologică a depăşit, pe plan mondial, 175 mil. t/an.

Pentru a reduce dependenţa îngrăşămintelor cu azot de resursele neregenerabile, precum şi costul acestora, s-au extins, în ultimii ani, cercetările privind găsirea şi adaptarea la nevoile agriculturii a unor metode biologice pentru fixarea azotului atmosferic.

Aceste metode prezintă o importanţă deosebită pentru ţările în curs de dezvoltare, unde creşterea costului îngrăşămintelor chimice, dublată de adîncirea stării de pauperizare a acestora, face ca utilizarea de îngrăşăminte chimice să devină de-a dreptul prohibitivă.

Cercetările din acest domeniu s-au axat, în ultimii ani, pe următoarele trei direcţii:

— transferarea prin mutaţii genetice a proprietăţilor de fixare a azotului atmosferic din anumite bacterii la orez, grîu, şi alte cereale, astfel ca acestea să poată, singure, să îşi fixeze azotul atmosferic sub formă de compuşi asimilabili;

— cultivarea unor anumite specii de plante, care să lase în sol un conţinut ridicat de azot asimilabil, pentru o cultură de cereale ce necesită acest azot asimilabil;

— cultivarea pe cale artificială de microorganisme care să permită fixarea, pe cale biologică, a azotului atmosferic.

Cercetările efectuate, în ultimii ani, cu privire la modul de fixare biologică de către anumite bacterii ce trăiesc în simbioză cu anumite plante, au dus la concluzia că toate informaţiile genetice cu privire la sinteza nitrogenazei (o enzimă care catalizează fixarea azotului atmosferic) sînt fixate pe un segment al acidului dezoxiribonucleic al bacteriei, aşa încît, prin transferul genei fixatoare de azot din celula bacteriei în celulele plantelor, este posibilă transferarea proprietăţii de fixare a azotului atmosferic, de la bacterie la plantă.

Cercetări în acest domeniu se desfăşoară, simultan, atît în Europa cît şi în S.U.A. şi Japonia.

Încă din anul 1971, în Anglia, s-a realizat transferarea genei ce conţine toate informaţiile privind fixarea azotului, de la *Klebsiella pneumoniae*, la *Escherichia coli*, care nu fixa azotul, obţinîndu-se astfel un microorganism avînd toate proprietăţile lui *Escherichia coli*, dar şi aceea de a fixa azotul.

Mai recent, în Japonia, cercetătorii Institutului Naţional de Genetică s-au ocupat de comportamentul unui soi de orez, denumit C 5444, care creşte în simbioză cu o bacterie fixatoare de azot, denumită *Klebsiella oxytoka*.

Prin transferul genei fixatoare de azot, de la bacteria *Klebsiella pneumoniae* la *Klebsiella oxytoca*, randamentul de fixare a azotului în cazul bacteriei Klebsiella oxytoca a crescut de 3,5 ori. Prin cultivarea soiului de orez C 5444 în simbioză cu bacteria *Klebsiella oxytoca*, modificată genetic, randamentul de creştere a orezului a fost de 2,2 ori mai mare, decît cu aceeaşi bacterie nemodificată genetic.

Desigur, acesta constituie doar un început, în fază de laborator. În sol, bacteria modificată genetic vine în contact cu alte microorganisme şi cu alte condiţii de mediu, care pot duce la reducerea intensităţii de fixare a azotului. Oricum, în pofida dificultăţilor ce se întrevăd a apare, cercetările continuă.

Pe linia cultivării unor soiuri noi de plante, care să lase în sol un conţinut mai ridicat de azot asimilabil pentru o viitoare recoltă de cereale, Departamentul Agriculturii, din S.U.A., a realizat un nou soi de trifoi, care lasă în sol, după recoltare, pînă la 350 de kg de azot pe hectar. Acest soi de trifoi, cunoscut sub denumirea de MN-BIC-7, a fost cultivat în rotaţie cu cerealele, în paralel cu un soi uzual de trifoi. În recolta de cereale ce a succedat cultura de MN-BIC-7, s-au obţinut cu 11% mai multe boabe şi cu 7% mai mult nutreţ decît în cultura martor şi cu 37% mai multe boabe decît o cultură a aceleiaşi cereale, efectuată pe un teren pe care, în sezonul agricol anterior, nu a fost cultivat trifoi.

Cercetătorii nord-americani urmăresc obţinerea unor soiuri de trifoi cu un sistem radicular cît mai mare şi cît mai rezistent la îmbolnăviri şi la insecte. Pînă la sfîrşitul acestui deceniu, se apreciază că se vor realiza soiuri îmbunătăţite de trifoi, ce vor fi adaptate la solurile şi condiţiile climatice din nordul şi vestul Statelor Unite, din estul şi sudul coastelor australiene, precum şi din sudul Canadei.

Pe linia cultivării, pe cale artificială, a unor organisme fixatoare de azot, cercetările efectuate pe plan mondial sînt, de asemenea, promiţătoare.

Astfel, în culturile de orez din zonele tropicale mai multe specii de alge albastre-verzui pot asigura orezului 25—30 kg azot pe hectar. Aceste alge pot fixa azotul atmosferic sub formă de azotaţi care, cu ajutorul apei, difuzează în sol. În afară de bacterii, aceste alge sînt singurele fiinţe vii cunoscute care fixează azotul, energia necesară acestui proces fiind obţinută prin procese de fotosinteză. Aplicarea practică a culturilor de alge, în terenurile cultivate cu orez, este foarte avantajoasă, întrucît acestea cresc uşor şi repede.

Un grup de microbiologi, de la Institutul de Cercetări Agricole din India, au adaptat anumite specii de alge pentru cultura orezului şi acum încearcă adaptarea lor pe diferite tipuri de sol. În paralel, cu grup de cercetători ai Universităţii din Chicago au reuşit să identifice genele responsabile de fixarea azotului în alge (nu mai puţin de 17 gene), cercetările desfăşurîndu-se, în continuare, pe linia descoperirii mecanismului de fixare a azotului şi a aportului fiecărei gene în acest deosebit de complex proces.

Alte cercetări sînt axate pe relaţia simbiotică dintre o ferigă acvatică, *Azolla Pinnanta*, şi o algă, *Anabaena Azollae*. Alga menţionată a fost utilizată la îngrăşarea culturilor de orez din nordul Vietnamului, din Indonezia şi China. Experimentările efectuate de Institutul Internaţional al Orezului, cu sediul în Filipine, au demonstrat că simbioza dintre cele două plante poate produce pînă la cîteva sute de kg de azot fixat pe hectar şi an, din care, pînă la 80% este disponibil pentru cultura de orez. Randamentele în cultura de orez pot creşte cu pînă la 158%, folosind această simbioză.

Masa algei se dublează, în condiţii adecvate, în cinci zile, iar cantitatea de azot ce poate fi fixată, anual, depăşeşte 500 kg.

În anul 1982, au început, în S.U.A., experimentările în cîmp cu privire la

folosirea în culturile de cereale a unei noi bacterii fixatoare de azot, realizată de o companie de biotehnologie din Israel, denumită azospirillum.
Din experimentările făcute pînă în prezent rezultă că această bacterie trăiește în relații de simbioză pe rădăcinile cerealelor, furnizînd acestora cantitatea de azot necesară și asigură culturilor în care este folosită un spor de producție dublu, în comparație cu cel obținut prin folosirea de îngrășăminte chimice.
Toate exemplele date trebuie considerate doar ca un început al unei noi ere biologice în agricultura mondială, în care nu este deloc exclus ca, pînă la sfîrșitul acestui secol, omenirea să renunțe, în mare măsură, la utilizarea de resurse energetice nerecuperabile, din ce în ce mai greu de extras și, în consecință, mai scumpe.
Activitatea de cercetare în acest domeniu este, în prezent, mai puternic stimulată decît oricînd altă dată de necesitățile de hrană ale omenirii, pe de o parte, și de lipsa tot mai acută de resurse energetice epuizabile, pe de altă parte, iar progresele realizate, în ultimii ani, în domeniul bioingineriei și, mai ales, al mutațiilor genetice constituie o premisă de bază, în perspectiva unor foarte importante realizări, în viitorul nu prea îndepărtat.

Nitrogen, 146/1983

M.L.

Către o nouă generație de produse chimice pentru industria electronică

Valoarea produselor chimice consumate de industria electronică, pe plan mondial, la nivelul anului 1982, este estimată la 5 mrd. dolari, cu tendință de dublare, pînă la sfîrșitul acestui deceniu. În această grupă, se includ, în general, produse chimice de foarte înaltă puritate și materiale plastice speciale. Ele sînt folosite, în principal, la obținerea semiconductorilor sau a circuitelor integrate, a circuitelor imprimate și a unor componente pasive (capacitori, rezistori, display-uri cu cristale lichide, celule fotoelectrice etc.).
În realizarea acestor produse, sînt antrenate destul de multe companii chimice, din care în vestul Europei, de exemplu grupul elvețian Ciba-Geigy și cel englez ICI și-au extins, în ultimii doi—trei ani, rapid activitatea în acest domeniu, în care activitatea de cercetare, atît fundamentală cît și aplicată, se desfășoară pe un front larg, pentru obținerea de circuite integrate, cu dimensiuni cît mai mici și cu costuri mai mici.
Dacă, în prezent, producătorii de circuite integrate lucrează cu plăcuțe de siliciu, în care formele geometrice au mărimea unui micron, generația următoare de circuite integrate, cu geometrii submicronice, necesită noi chimicale, care să le asigure precizia și siguranța în funcționare.
Faptul că producătorii unor astfel de produse chimice trebuie să urmărească tot timpul comportarea acestora, pe parcursul aplicării lor la execuția circuitelor integrate, precum și funcționarea acestora din urmă, duce la necesitatea unei strînse colaborări între producătorii unor astfel de chimicale și beneficiari, care, în final nu este exclus să se integreze, cel puțin în faza de cercetare și experimentare, în unități mixte. Pe această cale, circuitele integrate ar urma să fie realizate, mai operativ și mai eficient, în cadrul unităților chimice producătoare ale substanțelor necesare industriei electronice.
Compania Ciba-Geigy, care a investit sume uriașe în acest domeniu, contează pe lansarea, în viitorul apropiat, a unei noi generații de chimicale pentru electronică, ca urmare a colaborării continue dintre chimiști și electroniști, pe care a reușit să o realizeze, în ultimii ani.
Chimicalele destinate industriei semiconductorilor nu au compoziții cu totul neobișnuite, dar au o puritate deosebită. Astfel, la o instalație de semiconductori aparținînd companiei Marconi Electronic, din Anglia, fiecare robinet de apă este echipat cu cîte un filtru care reține particule mai mari de un sfert de micron, întrucît orice urmă de impuritate, amplasată într-un loc nepotrivit, poate să blocheze circuitul.
Pentru fabricarea semiconductorilor, se pornește de la un bloc de siliciu monocristal pur, la care limita de impurități permisă este de 1.10^{-13} părți pe centimetru cub.
Inițial, blocul de siliciu monocristal este tăiat în felii de grosimea de 25 microni și diametrul de 8—10 cm. Suprafața acestor plăci este polisată, mai întîi, cu pastă de diamant, și apoi, cu un amestec de oxid de zirconiu și hidroxid de potasiu, rezultînd o suprafață netedă și curată, pe care se așează straturile de circuite.
Acestea se realizează dintr-o altă placă de siliciu, cu o grosime de 12—14 microni, care este, în prealabil, tratată, pentru a căpăta proprietăți electrice pozitive sau negative. Acest tratament, numit de dopare este, de fapt, un tratament termic de impurificare dirijată și este descris în continuare.
Înainte de dopare, placa de siliciu de 12—14 microni grosime (diametrul unui fir de păr uman are, în medie, 60 microni) este oxidată, pe o grosime de circa o jumătate de micron, într-o baie de acid sulfuric și apă oxigenată, pentru a forma un strat izolator. Apoi este curățată, prin imersiune într-o soluție de acid fluorhidric, iar ionii de fluor rămași sînt eliminați prin spălare cu apă deionizată. Apoi, placa este uscată.
Alternativ cu acest șir de operații, stratul de oxid este supus creșterii, prin încălzirea plăcii de siliciu, într-un curent de oxigen, la temperatura de 110°C, timp de 30 min., sau prin formarea unui strat de nitrură de siliciu.
Faza următoare este așa-numita decupare a ferestrelor, respectiv, decuparea stratului protector de bioxid de siliciu, în concordanță cu traseul circuitelor ce trebuie executate. Pentru această operație, placa de siliciu este acoperită cu o serie de substanțe fotosensibile, care polimerizează în radiațiile ultraviolete. Aceste substanțe fotosensibile sînt de două feluri: pozitive, care devin solubile în solventul de developare, cînd sînt expuse la lumină, și negative, care devin mai puțin solubile.
După expunerea plăcii de siliciu la un fascicul de ultraviolete ce trec prin clișeul imaginii circuitelor, imaginea schemei circuitelor formată pe suprafața plăcii de siliciu este gravată cu ajutorul unor chimicale, printre care se numără și acidul fluorhidric și fluorura de amoniu. Apoi este spălată cu un solvent și uscată.
În continuare, se execută operația de dopare a plăcii, pentru a-i introduce acesteia proprietățile electrice dorite. Doparea constă din încălzirea plăcii de siliciu, într-un tub de cuarț, la temperatura de peste 1000°C, într-o atmosferă de gaz inert și materiale de dopare (de obicei, trioxid de bor sau oxiclorură de fosfor) care se descompun termic, iar impuritățile rezultate, pătrunzînd pe suprafața siliciului, îi imprimă acestuia proprietăți electrice pozitive sau negative, în funcție de dopantul folosit.
În funcție de complexitatea ciruitelor ce se dorește a fi obținută, toate operațiile descrise pînă acum se repetă de pînă la 12 ori, fiecare set de operații reprezentînd, de fapt, unul din circuite. După ce s-au realizat toate circuitele, placa se acoperă cu o peliculă de protecție, din poliamidă.
Într-un asemenea lanț de operații, orice impurități introduse pe placa de siliciu duce, după terminarea execuției circuitelor integrate, la rebutarea acesteia.
De aceea, la Compania Marconi Electronic, toate chimicalele folosite la confecționarea circuitelor integrate sînt, în prealabil, trecute prin filtre ce nu permit trecerea unor impurități mai mari de 0,2 microni.
Dar, în afara acestora, impurități mult mai mici și cel puțin tot atît de periculoase, sînt ionii de sodiu sau potasiu, fapt pentru care limita maximă admisă pentru acestea se solicită a fi acum de părți la miliard, în loc de părți la milion.
Odată realizate, ciruitele integrate, împreună cu alți componenți, ca tranzistori, diode, capacitori, etc., se montează pe o ramă de circuite imprimate, confecționată din materiale plastice armate, cu lățimea de 0,05—2,5 mm.
Tehnologia de fabricare a acestor rame este fotolitografică.
În acest domeniu, cele mai bune materiale au fost realizate, pînă acum, de companiile Du Pont și Dynachem (între un film din polietilenă și unul din poliesteri, este introdusă o rășină fotosensibilă, formînd împreună un sandvici), dar, recent, compania Ciba-Geigy a pus la punct o nouă serie de materiale pentru circuite imprimate, care permit realizarea acestora în proces continuu, cu costuri mult mai reduse. În plus, compania producătoare oferă beneficia-

rilor și utilajele necesare fabricării circuitelor imprimate.

Și în domeniul fotorezistențelor necesare circuitelor integrate, se așteaptă, în scurt timp, îmbunătățiri importante, în ceea ce privește materialele folosite. În prezent, rezistențele negative, care se realizează, în principal, pe baza legăturilor încrucișate ale poliizoprenului ciclizat, nu prezintă o rezoluție satisfăcătoare, iar cele pozitive, bazate pe fotodescompunerea diazidelor naftalenchinonei, nu aderă suficient pe stratul de siliciu, așa încît, la viitoarele dimensiuni submicronice ale acestor dispozitive, trebuie folosite alte materiale.

Pentru obținerea, în viitor, a unor circuite submicronice, se preconizează folosirea de fluxuri de electroni sau de raze X. Problema ce se pune, în aceste condiții, chimiștilor este găsirea de polimeri cu care se pot crea imagini, cu ajutorul acestor radiații și ai căror proprietăți fizice să permită industrializarea. Cercetările de pînă acum, deși nu au dat rezultate pe deplin satisfăcătoare, au dus la concluzia că, în cazul fotorezistențelor pozitive, pot fi utilizați copolimeri ai bioxidului de sulf cu alchene și esteri acrilici alfasubstituiți, iar, în cazul celor negative, copolimeri ai arilmetacrilatului.

Tendința de apropiere dintre producătorii și consumatorii de chimicale pentru industria electronică, impusă de necesitatea unei colaborări continue și permanente dintre chimiști și electroniști menită să promoveze mai repede o nouă generație de produse chimice, care, în final să ducă la miniaturizarea și reducerea, în continuare, a costului echipamentelor electronice, s-a remarcat și în R. F. Germania, unde compania Siemens și-a amenajat, la Redwitz, o secție pentru producerea unora din chimicalele necesare echipamentului electronic pe care îl realizează această companie.

ECN, 1104/1983

M.L.

Un nou procedeu de fabricare a anhidridei ftalice

Compania japoneză Nippon Shokubai a pus la punct un procedeu îmbunătățit de fabricare a anhidridei ftalice, care poate fi aplicat în instalațiile convenționale, cu mici modificări, și permite reducerea consumurilor energetice. Noul procedeu, denumit procedeul cu reciclarea gazelor reziduale (VGR), constă din oxidarea ortoxilenului, la o concentrație de 85 g/Nm³, amestecat cu aer proaspăt și gaze reciclate și la o concentrație de oxigen de 10% vol. (în afara limitelor de explozie).

Procedeul se bazează pe realizarea unui nou catalizator, care face posibilă reacția de oxidare, la concentrații relativ mici de oxigen.

În aceste condiții, consumul specific de ortoxilen (100%) pe tona de anhidridă ftalică este de 890 kg. În proces, nu se consumă combustibili, iar energia electrică necesară se obține din aburul generat în proces. Excedentul de abur debitat în afara instalației de anhidrida ftalică este de 2,4 t/t de anhidridă ftalică. Consumul de apă de răcire este de 6,6 m³/t de anhidridă ftalică, iar costul catalizatorilor și al chimicalelor este de 2 500 yeni/t.

Anhidrida ftalică rezultată are următoarea compoziție:

— anhidridă ftalică, %	99,9
— acid ftalic, %	0,01
— anhidridă maleică, %	0,004
— acid benzoic, %	0,02
— punct de topire, °C	131,1
— indice de culoare de topire APHA	5
— indice de stabilitate termică APHA	10

Procedeul VGR se poate utiliza și în cazul în care, ca materie primă, se folosește naftalina, în locul ortoxilenului. Ca și în celelalte procedee convenționale, în acest procedeu anhidrida ftalică se obține (în cazul utilizării ca materie primă a ortoxilenului) prin oxidarea vaporilor de ortoxilen cu aer, într-un reactor catalitic multitubular, urmată de trecerea vaporilor de anhidridă ftalică, împreună cu toate gazele, printr-o serie de condensatoare-sublimatoare, cu activitate alternativă, după care, gazele reziduale sînt trecute printr-un incinerator. Procedee mai noi, așa — numitele procedee cu mare randament, folosesc concentrație de vapori de ortoxilen — aer de 60—70 g/Nm³.

În aceste condiții crește, însă, pericolul de autoaprindere și, respectiv, de explozie în reactor. Singura cale de reducere a acestui pericol constă din reducerea concentrației de oxigen din amestecul de gaze ce intră în reactor, condiție ce se poate realiza prin reciclarea parțială a gazelor epuizate, în amestec cu aerul și vaporii de ortoxilen, dar, în aceste condiții, activitatea catalizatorilor uzuali scade substanțial.

Ca urmare, compania japoneză și-a concentrat eforturile pe obținerea unui sistem catalitic, care să fie activ, chiar în prezența unor cantități mici de oxigen, și pe o mai bună selectivitate a oxidării la anhidrida ftalică.

Odată realizat noul sistem catalitic, s-a trecut la experimentarea acestuia, în următoarele condiții:

— presiunea de lucru la oxidare, apropiată de cea atmosferică;

— temperatura de lucru, 340—360°C.

— randamentul de oxidare a ortoxilenului la o singură trecere, 100%;

— capacitatea de producție a reactorului cu fascicul tubular, 40 000 t/an anhidridă ftalică;

— gazele reacționate sînt introduse în condensatorul-sublimator, unde se condensează peste 99,5% din cantitatea de anhidridă ftalică formată, sub formă solidă și lichidă. Sub această ultimă formă, se colectează circa 20% din cantitatea de anhidridă ftalică condensată. Anhidrida ftalică brută este evacuată din condensator, în fază lichidă. Gazele reziduale sînt parțial reciclate, fără a fi dezumidificate, și parțial evacuate, în atmosferă, după ce au trecut printr-un incinerator catalitic, în care procesul de ardere are loc fără adaos de combustibil convențional, dar cu recuperarea căldurii, sub formă de abur de înaltă presiune.

Dacă se urmărește și recuperarea anhidridei maleice, gazele reziduale, la ieșirea din condensator, sînt trecute printr-un scruber cu apă, unde anhidrida maleică se recuperează sub formă de acid maleic. Și în acest caz, gazele reziduale care se recirculă nu sînt dezumidificate, concentrația vaporilor de apă, în gazele de reacție, nedepășind 10% vol.

La purificarea anhidridei ftalice brute, în afara procesului de distilare convențională, aceasta este supusă, în prealabil, unei purificări suplimentare, care constituie obiectul brevetului german OLS P 3 225 079.

În comparație cu procedeele de mare randament existente, procedeul descris prezintă o serie de avantaje, atît în ceea ce privește gradul de valorificare a ortoxilenului, cît și cu privire la reducerea consumurilor energetice. Concentrația de ortoxilen în amestecul de gaze ce intră în reactor fiind de 85 g/Nm³, gradul de utilizare a catalizatorului este de 160—200 g ortoxilen/l catalizator și oră. În măsura în care se construiește un reactor cu capacități mai mari de prelucrare a căldurii de reacție, concentrația de ortoxilen în amestecul de gaze poate crește pînă la 100 g, ortoxilen/Nm³. În afara acestor avantaje, mai trebuie menționat și cel al eliminării totale a pericolului de explozie în noul procedeu, condensatorul netrebuind să fie spălat cu un curent de azot, înaintea topirii anhidridei ftalice, așa cum se procedează în procedeele convenționale.

Un alt avantaj al acestui procedeu constă în faptul că datorită utilizării unor concentrații mai mari de ortoxilen în gaze, toate utilajele, pentru capacități de producție egale, sînt de dimensiuni mai mici, afectînd în mod favorabil investiția specifică.

Așa cum s-a mai menționat, problema cheie în noul procedeu este sistemul catalitic realizat. El se prepară dintr-un amestec de pentaoxid de vanadiu, bioxid de staniu și bioxid de zirconiu sau de titan, fin dispersate pe suprafața unui suport inert. Bioxidul de vanadiu este atît de fin dispersat, încît cristalele nu sînt identificate prin spectroscopia în raze X. Noul catalizator este foarte rezistent la căldură și prezintă o durată de utilizare de minim patru ani. De asemenea, noul catalizator nu necesită promotori (ca, de exemplu, bioxidul de sulf) pentru menținerea activității acestuia, situație în care nu apar fenomene de coroziune în schimbătoarele de căldură, în scrubere, la incineratoarele catalitice sau în celelalte utilaje.

Acest catalizator este tot atît de activ și în cazul utilizării naftalinei ca materie primă, în locul ortoxilenului.

Procedeul descris a fost aplicat în Japonia, în două instalații existente, avînd fiecare o capacitate de producție de cîte 40 000 t/an, una funcționînd pe ortoxilen și cealaltă pe naftalină, asigurîndu-se modificările corespunzătoare. În prețuri 1983, în milioane yeni, la limita bateriei, în cazul unei instalații de anhidridă ftalică pe ortoxilen, avînd o capacitate de producție de 60 000 t/an, costul utilajelor este estimat la 2400 mil. yeni, iar cel al construcției și montajului la 1630 mil. yeni.

Oricum, noul procedeu, pe măsura extinderii lui, va duce la o reducere a prețului de vînzare a anhidridei ftalice.

Hydroc. Proc. 10/1983

M.L.

Noi măsuri pentru prevenirea poluării mediului înconjurător

Guvernul vest-german a adoptat standardele din S.U.A. cu privire la reducerea poluării aerului cu gaze de eșapament, de la automobile. Noxele emise de acestea pot fi reduse, după părerea specialiștilor, cu pînă la 40%, în comparație cu cele actuale, prin utilizarea unor benzine lipsite de compuși ai plumbului, precum și prin montarea, pe țeava de eșapament, a unor convertoare catalitice, menite să transforme hidrocarburile nearse în motoare, în bioxid de carbon și apă. Montarea acestor convertoare este obligatorie pentru toate automobilele ce se fabrică începînd de la 1 ianuarie 1984.

În ceea ce privește emisiunile maxime de noxe din gazele de eșapament, acestea sînt limitate la:

- oxizi de azot: maxim 1 g/milă parcursă (0,66 g/km);
- hidrocarburi: maxim 0,41 g/milă parcursă (0,28 g/km);
- oxid de carbon: maxim 3,4 g/milă parcursă (2,2 g/km).

Ministerul federal al afacerilor interne apreciază că, în prezent, 45% din cantitatea totală de oxizi de azot care poluează atmosfera, în R. F. Germania, și 37% din cantitatea totală de hidrocarburi sînt provocate de gazele de eșapament, reducerea emisiunilor acestor noxe putîndu-se realiza numai cu ajutorul convertoarelor catalitice, cu care trebuie echipate automobilele. Pentru exportul de autoturisme în S.U.A., acestea au fost echipate cu convertoare catalitice încă de anul trecut.

Un alt domeniu în care a început să se ia măsuri de prevenire a poluării, este cel al industriei lacurilor și vopselelor, care, după părerea autorităților federale de combatere a poluării mediului înconjurător, constituie cea de-a doua principală sursă de poluare a atmosferei, după automobile. Conform unor estimări recente, în R. F. Germania, anual, se răspîndesc în atmosferă, prin utilizarea lacurilor și a vopselelor, circa 350 000 t solvenți, precum și importante cantități de metale grele. Deși nu s-au reglementat oficial norme în acest domeniu, Asociația Producătorilor de Lacuri și Vopsele s-a oferit, voluntar, să reducă conținutul în hidrocarburi și în metale grele al lacurilor și al vopselelor.

În Franța, în vederea reducerii consumului de hidrocarburi, Asociația pentru Economisirea Energiei investește, în 1984, 57,5 mil. $ pentru construirea a trei instalații pilot, în cadrul Programului guvernamental de utilizare a alcoolilor.

O primă instalație pilot pentru gazeificarea lemnului și pentru obținerea din gazele rezultate a metanolului, cu o capacitate de producție de 30 t/zi metanol, se pune în funcțiune la Clemency. O altă instalație pilot prin fermentarea cerealelor, cu o capacitate de producție de 10 t/zi etanol, se pune în funcțiune la Pas-de-Calais, iar o a treia, cu o capacitate de producție de 1 t/zi acetonă-butanol-etanol, prin hidroliza enzimatică a deșeurilor vegetale, la Souston. În Anglia, în cadrul campaniei pentru „aer lipsit de plumb" se preconizează ca, în următorii doi ani, să se reglementeze utilizarea plumbului în industria de lacuri și vopsele.

În S.U.A., această problemă este reglementată pentru lacurile și vopselele destinate uzului casnic, în sensul că conținutul maxim admis de plumb nu trebuie să depășească 0,06%. Pornind de la această reglementare, fabricanții englezi de lacuri și vopsele au stabilit, voluntar, o limită maximă de plumb, de 1%.

Autoritățile de stat au recomandat, însă, reducerea, în continuare, a conținutului de plumb în lacurile și vopselele destinate uzului casnic, pînă la nivelul atins în S.U.A., etapizat pînă în anul 1987, așteptînd propuneri corespunzătoare din partea producătorilor, pentru a se încadra în limitele practicate în S.U.A., în limita termenului fixat.

Din aceste informații rezultă, în mod evident, că poluarea mediului înconjurător a luat proporții deosebite, în ultimii ani, în țările capitaliste puternic industrializate, cu efecte grave asupra stării de sănătate a populației, în general, și a copiilor, în special, așa încît măsurile menționate pentru ameliorarea calității mediului înconjurător trebuie considerate doar ca un început. Astfel, problema ploilor acide, care distrug pădurile și care provin din emisiunile de bioxid de sulf, în principal, din termocentrale, precum și problema poluării apelor din regiunea coastelor oceanelor sînt, în prezent, departe de a-și fi găsit o soluționare corespunzătoare, deși, în acest domeniu, se desfășoară o largă activitate de cercetare.

ECN, 1099, 1106/1983

M.L.

Tratarea gazelor de purjare la fabricarea amoniacului

Unul dintre mijloacele de îmbunătățire a procedeelor de fabricare a amoniacului și, în special, a economicității sale este și tratarea gazelor de purjare. Pentru a se menține un nivel scăzut de materiale inerte în ciclul de circulație a gazului, este necesar să se îndepărteze continuu un flux mic de gaze din circuit. Odată cu gazele purjate, mai sînt evacuate și cantități de hidrogen și amoniac, care sînt astfel pierdute. Pentru a îmbunătăți economicitatea procedeului, aceste gaze evacuate sînt tratate și se recuperează, în special, hidrogenul, dar și cantitățile mici de amoniac prezente. Tratarea gazelor evacuate se poate face în separatoare criogenice, în separatoare de gaz cu fibre tubulare, prin absorbție cu presiune oscilantă, sau, mai recent, prin utilizarea hidrurilor metalice.

Prin **sistemul criogenic** se recuperează 90—94% hidrogen și 30% azot, cu o rejecție a materialelor inerte de 90%. Sistemul poate fi utilizat la o singură instalație, de 1 000 t/zi amoniac, precum și la un complex în care gaze purjate sînt furnizate chiar de la mai mult de 6 instalații de amoniac. Procedeul constă în absorbția amoniacului, pentru a-l reduce în gazele purjate la cantități mici (p.p.m.), striparea lui, pentru a recupera amoniacul anhidru, apoi adsorbția pe site moleculare, pentru a asigura curățarea și uscarea gazului înainte de a intra în sistemul criogenic. Instalația criogenică cuprinde schimbătoare de căldură montate într-o „cutie rece", în care gazul uscat fără amoniac este răcit și parțial condensat, pentru a se obține o fază de vapori bogați în hidrogen și o fază lichidă/gaz combustibil rezidual, sau rejectat. Hidrogenul și gazele combustibile sînt reîncălzite la temperatura ambiantă în instalația criogenică, pe seama fluxului de gaz alimentat pentru răcire.

Separatoarele de gaze cu fibre tubulare au fost aplicate cu succes încă din anul 1979 de societatea Monsanto. Aceste separatoare, denumite Prism, utilizează principiul permeației selective prin membrane. Permeația unei molecule de gaz printr-o membrană se face în două faze, în prima se dizolvă în fibra membranei, iar în a doua, difuzează prin membrană. În cazul unui amestec de gaze, diferiți componenți vor trece cu diferite viteze chiar atunci cînd presiunile parțiale ale forțelor de conducere sînt egale. Societatea Monsanto a produs o membrană cu fibre tubulare constînd

dintr-un substrat poros din polimer asimetric și un strat de acoperire din polimer cu permeabilitate mare. Caracteristicile de permeație selectivă ale sistemului permit gazelor mai „puternice", cum sînt: vaporii de apă, hidrogenul, heliul și bioxidul de carbon, să fie separate de gazele mai „încete", cum sînt: metanul, azotul, argonul, oxigenul, oxidul de carbon și hidrocarburile. Membranele sînt formate din fibre tubulare, pentru a se obține o suprafață de separare maximă într-o instalație cît mai mică și sînt asamblate în vase de presiune. Gazele de purjare sub presiune intră prin invelișul modulului și trece de-a lungul suprafeței fibrei. Cînd fluxul de gaze se mișcă prin modul, gazele (hidrogenul), datorită diferenței de presiune parțială dintre interiorul și exteriorul fibrei, încep să pătrundă prin pereți în spațiul din fibră, care este închis în partea de sus și deschis în partea de jos. Gazul, bogat în hidrogen, care a pătruns în spațiul din fibră curge în jos și este eliminat din separator.

Gazele care trec mai încet sînt concentrate în partea stratului exterior al modulului și ies la aceeași presiune cu gazele de purjare care intră. Deoarece fibrele nu pot fi expuse la concentrații ale amoniacului de peste 200 p.p.m., se utilizează un scruber cu apă în partea de sus a separatorului. Amoniacul anhidru este recuperat mai tîrziu din partea de jos a scruberului într-un spălător cu amoniac. Gazele spălate evacuate sînt apoi încălzite la aproximativ 32°C și trecute direct la separatoarele Prism. Concentrațiile foarte mici de amoniac și de vapori de apă nu deteriorează membranele. Separatoarele sînt aranjate în funcție de dimensiunea și tipul instalației care le utilizează.

Adsorbția cu presiune oscilantă (PSA) se bazează pe adsorbția și desorbția unor compuși gazoși speciali pe o sită moleculară, la presiuni diferite. Prin trecerea fluxului de gaze purjate printr-o sită moleculară, sub presiune, orice material inert conținut este îndepărtat. Cînd stratul adsorbant este complet încărcat, presiunea este lăsată să scadă și impuritățile sînt îndepărtate, regenerîndu-se în acest fel stratul. Ciclul de presiune oscilantă se realizează adesea utilizînd 4 straturi adsorbante, fiecare corespunzînd la o fază diferită a ciclului, adsorbția, depresurizarea, purjarea la presiune scăzută și represurizarea. Gazele eliberate în timpul depresurizării sînt utilizate pentru a represuriza alte straturi și a produce purjarea pentru stratul ce urmează a fi regenerat.

Hidrurile de metal se utilizează pentru o separare selectivă a hidrogenului din gazele de purjare, putînd fi apoi utilizat în motoarele vehiculelor. Astfel, societatea Air Products and Chemicals a pus la punct un procedeu prin care utilizează proprietatea de absorbție selectivă și reversibilă a hidrurilor de amestecuri de metale, cum sînt: $LaNi_5$, FeTi, Mg_2Cu. Hidrurile se prezintă în formă de pelete. Balastul servește pentru depozitarea căldurii de absorbție, care apoi furnizează căldura de desorbție și forța de legare a peletelor, prevenind fricțiunea hidrurilor. Fiecare tip de hidrură de metal este susceptibilă la unii contaminanți; de aceea, hidrura de metal trebuie selectată în funcție de analiza gazului ce urmează a fi tratat.

Recuperarea gazelor rare. O extindere a tratării gazelor de purjare creează posibilitatea recuperării gazelor rare în condiții economice. Argonul și alte gaze rare din atmosferă sînt prezente în gazele de purjare în cantități mult mai mari decît în aer. Procedeul de recuperare constă, în principiu, în răcirea gazului combustibil alimentat dintr-o instalație de recuperare a hidrogenului, la temperaturi foarte scăzute, și apoi de distilare a lui în două trepte, pentru a recupera argon pur ca un lichid. Inițial gazul de alimentare intră într-o fază de răcire și separare, proiectată pentru a îndepărta tot hidrogenul rămas în gazul de alimentare, care folosește și o cantitate mică de azot lichid de la ciclul pompei de căldură. Faza lichidă este apoi parțial reîncălzită și alimentată într-o coloană de îndepărtare a metanului, de unde trece în coloana de recuperare a argonului pur.

Nitrogen, nr. 147, ian-febr. 1984, p. 26

L.B.

Catalizatori antipoluanți

Societatea Johnson Matthey Chemicals a pus la punct un sistem catalitic pentru a controla emisiile de fum nociv și mirosuri de la mai multe procedee de fabricare. Sistemul utilizează incinerarea catalitică, pentru a converti reziduurile în bioxid de carbon și vapori de apă. De asemenea, este posibil, să se ardă poluanți organici la temperaturi mai joase decît ar fi necesar cu incineratoare convenționale și, în plus, nu există probleme de poluare secundară, cum sînt efluenții lichizi de la sistemul de spălare. Catalizatorul constă dintr-un suport ceramic în formă de fagure, impregnat cu platină.

Într-un sistem tipic, gazele evacuate sînt preîncălzite la temperatura necesară reacției de oxidare în stratul catalitic. Se produc bioxid de carbon și vapori de apă, atunci cînd contaminanții organici combustibili din fluxul de aer sînt oxidați pe suprafața de catalizator. Apoi, aerul curat cald, înainte de a fi evacuat în atmosferă sau reciclat, trece printr-o instalație, unde 50–60% din căldura sa este transferată la fluxul de aer ce intră în proces.

ECN nr. 1109, noiemb. 1983. p, 18

L.B.

Înlocuirea fosfaților la fabricarea detergenților

După cum se știe, cantitățile excesive de fosfați în ape pot duce la distrugerea vieții acvatice. De aceea, în ultimul timp, a început controlarea cantității de fosfați care intră în formularea detergenților, sau a început să se treacă chiar la fabricarea detergenților fără fosfați. Astfel, în loc de fosfați s-au utilizat acidul nitriltriacetic sau zeoliții.

În R. F. Germania, societatea Henkel and Cie GmbH utilizează zeoliții ca un înlocuitor și a pus la punct un produs Sasil, în care o parte din conținutul de fosfați a fost înlocuit cu zeoliți. În prezent s-a trecut chiar la fabricarea detergenților fără fosfați.

În Olanda, Societatea Kortman and Schulte a pus la punct un detergent fără fosfați pentru mașinile de spălat. Este utilizată soda, care îndeplinește toate funcțiile fosfatului și care este la fel de eficace. Soda are, însă, avantajul că nu creează probleme ale mediului înconjurător, dar are însă, alte dezavantaje, și în special acela că leagă în particule solide unele minerale prezente, care se pot acumula într-un strat foarte subțire pe haine și pe mașina de spălat. Aceste depozite sînt formate, în special, din săruri de calciu și pot fi neutralizate și îndepărtate prin acidulare. Totuși, adăugînd soda în același timp cu acidul se va neutraliza imediat soluția și se va anula efectul. Pentru a îndepărta această dificultate, societatea a pus la punct niște saci care sînt separați în două secțiuni, cu acidulantul, care este solid, accesibil direct în apă. Amestecul de sodă și detergent este eliberat numai cînd temperatura apei este de peste 45°, acidulantul avînd timp să acționeze. Există încă aparent unele probleme minore în legătură cu sacii, dar avantajele fiind mai mari vor cîntări mai mult decît aceste greutăți. Produsul poate fi utilizat și simplu, fără acidulant. Stratul microscopic care rămîne pe haine după spălare colectează mai multă murdărie în timpul purtării, dar în schimb aceasta este mai ușor îndepărtată la spălatul următor.

Phosphorus and Potassium nr. 126, iul. aug. 1983, p. 39

L.B.

• cooperare - dezvoltare

În U.R.S.S., se va extinde producerea îngrășămintelor cu potasiu, fără clor. Astfel, va intra în funcțiune o nouă instalație de sulfat de potasiu, cu o capacitate de 50 000 t/an, care va utiliza ca materie primă sulfatul de sodiu. Cererea pentru îngrășămintele cu potasiu, fără clor, a crescut mult în ultimul timp în U.R.S.S. Inițial era planificată producerea azotatului de potasiu, dar, din cauza dificultăților întîmpinate la utilizarea clorului obținut ca produs secundar, s-a trecut la sulfat de potasiu.

ECN nr. 1105, oct. 1983, p. 19
L.B.

Societatea NL Chemicals a anunțat o extindere masivă a capacității instalației sale Kronos Titan din Leverkusen, R. F. Germania. Astfel, instalația, care utilizează procedeul cu clorură, își va mări capacitatea de la 36 000 la 80 000 t/an TiO_2. Această creștere a capacității instalației, care se bazează pe procedeul cu clorură, va face posibilă reducerea capacității instalației de producere a TiO_2 prin procedeul cu sulfat și, deci, a cantităților de reziduuri de evacuare. Noua instalație va fi flexibilă pentru a putea utiliza diferite materii prime (rutil, ilmenit) și va intra în producție în anul 1985.

ECN nr. 1106, noiemb. 1983, p. 22
L.B.

O instalație pentru producerea a 30 000 t/an MTBE și a 15 000 t/an amilmetileter terțiar (TAME) va fi construită în R. F. Germania, de către Societatea Erdölchemie. Instalația va intra în funcțiune în anul 1986 și procedeul utilizat se va baza pe îndepărtarea metanolului prin absorbție. Avantajele acestui procedeu sînt următoarele: o mare flexibilitate privind compoziția materiei prime, un control ușor al temperaturii de reacție și un randament mare de conversie a izobutanului.

ECN nr. 1107, noiemb. 1983, p. 29
L.B.

Societatea Ethyl Corporation a prevăzut să extindă capacitatea instalației de producere a decabromdifeniloxidului (DBDPO) din Magnolia, S.U.A., cu 50%. Construcția va începe în anul 1984. DBDPO este un aditiv pentru întîrzierea flăcării și se utilizează la polistiren, polipropilenă, polietilenă și alte materiale plastice tehnice.

ECN nr. 1107, noiemb. 1983, p. 30
L.B.

Societatea Billerud din Suedia va extinde producția carboximetilcelulozei la Instalația Skoghall. Extinderea va consta dintr-o nouă linie de producție a carboximetilcelulozei purificate, de calitate superioară, cu o capacitate de 8 000 — 10 000 t/an, care va intra în producție la sfîrșitul acestui an. Carboximetilceluloza este un polimer solubil în apă, care se fabrică din celuloză pură. Se utilizează ca sicativ și agent de adeziune.

ECN nr. 1107, noiemb. 1983. p. 30
L.B.

În Spania, societatea Industrial Quimica de Zaragoza a început producția la o nouă instalație de îngrășăminte, la Cadanas de Ebro. Instalația cuprinde două unități: una de superfosfat simplu, cu o capacitate de producție de 120 000 t/an (18—20% P_2O_5), și una de îngrășăminte granulate, care va produce o varietate de amestecuri, cu o capacitate de 180 000 t/an. Noua instalație de superfosfat simplu va ridica întreaga capacitate a Spaniei pentru acest produs la 334 000 t/an P_2O_5.

Phosphorus and Potassium nr. 129, ian-febr. 1984, p. 12
L.B.

În curînd, va intra în funcțiune, în R. P. Bulgaria o nouă instalație pentru producerea fosfatului dicalcic, cu o capacitate de 10 000 t/an. Fosfatul se produce prin descompunerea acidă a apatitei și a altor produse reziduale de la instalația de îngrășăminte cu azot din apropiere de Varna.

Phosphorus and Potassium nr. 129, ian-febr. 1984, p. 12
L.B.

Societatea Du Pont Canada Inc. a anunțat că va construi o instalație pentru producerea apei oxigenate, cu o capacitate de 36 000 t/an, la Maitland-Ontario. Societatea Du Pont mai produce apă oxigenată la instalația sa de la Memphis, a cărei capacitate s-a dublat la 57 000 t/an. Apa oxigenată se utilizează în industria celulozei și a hîrtiei, în industria textilă, la tratarea apelor reziduale industriale și municipale, la producerea componentelor electronice și în industria chimică.

ECN nr. 1108, noiemb. 1983, p. 2
L.B.

În U.R.S.S., a intrat în funcțiune al șaptelea furnal electric pentru producerea fosforului galben. Cînd va lucra la întreaga capacitate proiectată, el va produce 60 000 t/an fosfor galben, ajungînd la o capacitate totală în acea regiune de 280 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 129 ian-febr. 1984, p. 12
L.B.

Societatea Enfersa va construi în Spania o instalație pentru producerea azotatului de amoniu, cu o capacitate de 300 000 t/an și care va costa 33 mil. dolari, și, de asemenea, utilaje pentru fabricarea acidului azotic, care vor fi amplasate la Sagunto. În viitor se vor mai construi instalații pentru producerea nitrosulfatului și a îngrășămintelor organice speciale.

Nitrogen, nr. 147, ian-febr. 1984, p. 9
L.B.

Societatea Snamprogetti din Anglia va furniza echipamentul pentru o nouă instalație de acid azotic a societății ICI, cu o capacitate de 330 000 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1985. Societatea Five-Cail Babcock din Franța va furniza sistemul de recuperare a căldurii reziduale necesar, care va funcționa cu un boiler cu un diametru al arzătorului de 5,2 m. Sistemul de recuperare a căldurii va avea o producție de abur de 55 t/h, la 500°C.

Nitrogen, nr. 147, ian-febr. 1984, p. 9
L.B

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul fotoconductivităţii electronilor trapaţi în hidrocarburi răcite la 77 K iradiate cu radiaţii γ. Radiaţiile ionizante produc electroni trapaţi în diferite matrice îngheţate, care iradiate în vizibil şi în I.R., sub un cîmp electric aplicat, produc fotocurenţi în cazul cînd energia fotonilor este mai mare decît energia de legătură a electronilor trapaţi. S-au măsurat la 77 K spectrele de fotoconductivitate ale electronilor trapaţi în 3-metilpentan, 2-metilpentan, 3-metilheptan şi 3-metilpentan-metilciclohexan (1:9 în volume), iradiaţi cu radiaţii γ. Plecînd de la compararea spectrelor de fotoconductivitate şi de absorbţie optică ale acestor sisteme s-au obţinut valori relative de eficienţă cuantică pentru un electron trapat şi care trebuie să fie excitat la banda de conducţie printr-o tranziţie fotoindusă. Pentru electronii stabili trapaţi, s-a măsurat domeniul adîncimii trapării găsindu-se că întinderea sa este de la cel mai scăzut la cel mai profund nivel, în aceste sisteme.

OKABE, N., KIMURA, T. şi FUEKI, K., Can. J. Chem., **61**, nr. 12, dec. 1983, p. 2799—2803.

T.S.

Distribuţii de sarcină şi efecte chimice. Conceptul de legătură chimică stă la baza înţelegerii multor aspecte ale structurii moleculare şi stabilităţii termochimice. Atenţia este în primul rînd îndreptată spre aspectele care se referă la repartizarea energiei de-a lungul legăturii chimice, în scopul de a determina ce tip de aproximaţii sînt implicate în derivarea energiilor de legătură teoretice. Energiile de legătură sînt deduse plecînd de la energiile potenţiale nucleu—electron şi nucleu—nucleu, care implică nucleele individuale ale moleculei. Se pare că energiile de legătură carbon—carbon ale etanului, etenei, alenei, acetilenei şi benzenului sînt în raport 1:2:1,9:2,9:1,6. Aceste informaţii permit o evaluare rapidă a energiilor de atomizare a compuşilor nesaturaţi plecînd de la precursorii lor saturaţi şi, mult mai important, ilustrează legăturile între diferite clase de hidrocarburi saturate şi nesaturate.

FLISZAR, S., Can. J. Chem., **61**, nr. 12, dec. 1983, p. 2679—2683.

T.S.

Reacţii radicalice stereoselective. Se revizuieşte concepţia înainte în mod general acceptată, că reacţiile radicalice nu pot decurge stereoselectiv; în acest scop se recurge la exemple alese din domeniul recombinării inter- sau intramoleculare a radicalilor generaţi termic, fotochimic sau electrochimic. Retenţia de mai multe ori demonstrată a configuraţiei în produse de colivie ale reacţiilor de extruziune, precum şi stereoselectivitatea unei serii de alte reacţii, care se bazează pe interacţiuni între radicalii ce se recombină în stare de tranziţie, ca împiedicarea sterică a substituenţilor sau puţin de hidrogen, pe solvatarea lor prin componenţi chirali ai soluţiei sau pe o geometrie favorizată la adsorbţia lor pe electrozi, arată că valabilitatea generală a acestei afirmaţii trebuie reconsiderată.

HENNING, H.-G., PRAGET, F. şi FUHRMANN, J., Z. Chem., **24**, nr. 1, ian. 1984, p. 1—8.

A.W.

Calculul proprietăţilor termodinamice de solvatare. 7. Profiluri dielectrice la calculul entalpiei libere de solvatare. Autorii au efectuat calcule privind entalpia liberă de solvatare electrostatică a Rb^+ (precum şi a Br^-) dizolvat în acetonitril. Profilul dielectric format în cîmpul de forţă al ionului a fost aproximat prin funcţii diferite. Valoarea calculată prin metoda cu o singură treaptă reproduce bine datele experimentale. Profilul dielectric monoton propus de Stiles, la fel ca şi ecuaţia Born, furnizează în general valori prea negative, dar prin modificarea funcţiei Stiles pot fi descrise datele experimentale. Autorii fac propuneri cu privire la alegerea funcţiilor matematice care reproduc profilul dielectric, dar atrag atenţia asupra faptului că, la interpretarea fizică a funcţiilor, trebuie procedat cu precauţie.

ABRAHÁM, M. H., LISZI, J. şi KRISTÓF, E., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 12, dec. 1983, p. 545—548

A.W.

Studiul termodinamic al unor tetracicline şi al compuşilor acestora cu indiu(III) în mediu apos. Este bine cunoscut faptul că tetraciclinele formează complecşi stabili cu ionii metalici. Activitatea bacteriană este aproximativ aceeaşi şi cu toate că mecanismul său nu a fost definitiv stabilit, se crede că este asociată cu formarea complecşilor micşti de antibiotic, ribosomi şi un ion metalic. Lucrarea prezintă un studiu asupra parametrilor termodinamici ai tetraciclinei, oxitetraciclinei, clortetraciclinei, dimetilclortetraciclinei şi complecşilor acestora cu In (III). Valorile diferite ale $\Delta H°$ şi $\Delta S°$ au indicat următoarele: a) natura legăturii protonului care disociază din sistemul tricarbonilmetan trebuie să fie întrucîtva diferită de cea a sistemului fenol-β-dicetonă şi a cationului dimetilamoniu, în soluţie şi b) contactul oxigenului fenolic la C_{10} cu ionul metalic este de natură electrostatică şi oxigenul cetonic la C_{11} este ataşat la ionul metalic prin forţe covalente.

SACHAN, N. P., SUYAN, K. M. şi a., J. Indian, Chem. Soc., **60**, nr. 8, aug. 1983, p. 741—744.

T.S.

Comportarea la cromatografia de ioni a unor geluri de silice modificate cu poli- şi bis(eteri-coroană) de benzo-18-coroană-6. În articole anterioare, autorii au prezentat sintezele unor geluri de silice modificate cu derivaţi de poli- şi bis(benzo-15-coroană-5) ca faze staţionare în cromatografia de lichide, precum şi separarea cromatografică a unor săruri de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase pe silicele modificate, folosind ca fază mobilă apă sau apă/metanol. În lucrarea de faţă este descrisă cromatografia de lichide a unor săruri de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase pe geluri de silice modificate cu derivaţi de poli- şi bis (benzo-18-coroană-6), folosind aceleaşi faze mobile (apă sau apă/metanol). S-a constatat că aceste geluri de silice modificate manifestă o mare capacitate de a lega cationi, mai ales pentru Cs^+, timpul de reţinere crescînd în ordinea $Li^+ < Na^+ < Rb^+ < K^+ < Cs^+$, în cazul metalelor alcaline. În cazul cationilor metalelor alcalino-pămîntoase, silicele modificate au cea mai mare afinitate pentru Ba^{2+} dintre cationii acestor metale, timpul de reţinere crescînd în secvenţa $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. Se discută de asemenea influenţa temperaturii asupra comportării cromatografice a silicelor modificate cu bis(benzo-18-coroană-6) în cazul reţinerii clorurilor de metale alcaline.

NAKAJIMA, M., KIMURA, K. şi SHONO, T., Bull. Chem. Soc. Japan., **56**, nr. 10, oct. 1983, p. 3052—3056.

E.B.

Determinarea cinetică a naturii conformerului reactiv în hidroliza ortoesterilor. Intermediarii tetraedrici, în care atomul de carbon este legat la trei heteroatomi, au un rol important într-un mare număr de reacţii atît organice cît şi biologice, catalizate sau nu de enzime. Studiul reactivităţii sistemelor care pun în joc acest tip intermediar este necesar pentru contribuţia adusă la elucidarea mecanismelor biologice. Ortoesterii constituie un model chimic de acest tip de intermediari. Autorii au considerat interesantă studierea naturii conformerului reactiv în hidroliza ortoesterilor dietoxi-2,2-tetrahidropiranici. Astfel, s-au determinat vitezele de hidroliză a ortoesterilor dietoxi-1,1-dihidro-3,4-benzopirani-2 substituiţi în poziţia 6 sau 7 (R = 6—MeO, H, 7—MeO şi 6—NO_2) la 27°C, în solvent apă/dioxan 2:1 (în volum). Constantele de viteză şi constantele Hammett arată că etapa determinantă de viteză este formarea unui ion ciclic carboxoniu intermediar şi constituie o probă cinetică pentru determinarea naturii reactivului confomer în hidroliza ortoesterilor 2,2-dialcoxi-tetrahidropiranici.

LAMATY, G., MOREAU, C., şi MOULOUNGUI, Z., Can. J. Chem, **61**, nr. 12, dec. 1983, p. 2643—2650.

T.S.

Reacţiile oxidului azotic şi oxigenului cu 1-butena pe oxid de mangan(III). S-au studiat reacţiile 1-butenei cu oxid azotic la temperaturi între 623 şi 723 K şi cu oxigen în intervalul de temperatură 433—553 K, într-un sistem de curgere diferenţială pe oxid de mangan. Se constată că în reacţia hidrocarburii cu oxid azotic se formează oxid azotos împreună cu produse de combustie completă. Energiile aparente de activare sînt 69 ± 4, 78 ± 4, şi 30 ± 4 kJ·mol^{-1} pentru vitezele de reacţie ale azotului, dioxidului de carbon şi oxidului azotos. Factorii preexponenţiali corespunzători sînt, respectiv, $1{,}72 \cdot 10^{-1}$ şi $1{,}16$ mol$^{-0,5}$L$^{-0,5}$m^{2}g^{-1} şi $1{,}99 \cdot 10^{-2}$mol$^{-0,35}$L$^{-0,35}$m^{2}g^{-1}. În cazul reacţiei cu oxigen, energiile aparente de activare sînt: 183 ± 4 de la 523 la 503 K şi 88 ± 4 de la 503 la 433 K cu factorii preexponenţiali de $1{,}74 \cdot 10^{15}$ şi $2{,}94 \cdot 10^{5}$mol^{0,3}m^{-2}g^{-1}. În cursul catalizei, oxidul suportă o schimbare parţială de fază de la α la γ în cele două reacţii. Mai mult, se constată prezenţa speciilor azotat pe suprafaţă după oxidarea cu oxid azotic. S-au dedus expresiile cinetice şi s-au propus mecanismele pentru cele două reacţii, care se pot produce în sistemele de control al gazelor eşapate de motoarele cu ardere internă.

ROSS, R. A. şi FAIRBRIDGE, G., Can. J. Chem., **61**, nr. 12, dec. 1983. p. 2767—2772.

T.S.

Cinetica polimerizării prin radicali, 43. Studiul polimerizării în solvent a acrilatului de metil prin metoda cu sector rotativ. S-a studiat efectul solventului asupra constantelor de viteză a propagării lanţului (R_2) şi a întreruperii lanţului (k_1) la polimerizarea acrilatului de metil în benzen, la 50°C. Valorile absolute ale constantelor de viteză au fost determinate din studiile de cinetică a polimerizării publicate anterior şi prin măsurătorile cu sector rotativ prezentate în lucrarea de faţă. Autorii au constatat că, valoarea lui k_1 poate fi considerată constantă, în limitele erorilor experimentale, în timp ce k_2 depinde în mare măsură de concentraţia monomerului, iar variaţia lui poate fi bine descrisă şi cantitativ prin intermediul teoriei radicalului fierbinte.

NAGY, A., FÖLDES-BEREZSNICH, T. şi TÜDÖS, F., Magy. Kém Folyóirat, **89**, nr. 12, dec. 1983, p. 535—540.

A.W.

Proprietăţile catalitice şi superficial-active ale sistemului binar oxid de cupru — oxid de zinc. Catalizatorii din sistemul CuO—ZnO se utilizează în procesele de obţinere catalitică a metanolilor la temperaturi joase. Probele de catalizator s-au preparat prin coprecipitarea hidroxizilor corespunzători din soluţii de azotaţi, cu carbonat de sodiu, la pH = 7, la temperatura de 70°C, urmată de spălarea precipitatului pînă la îndepărtarea totală a azotaţilor, uscare la 110°C şi calcinare la 280—300°C. Catalizatorii cu proprietăţi optime se obţin la un raport CuO:ZnO = 1:1.

BONDARI, P. G., ATROŞCENKO, A. V., BARKOV, A. P. ş.a. Ucr. Him. J., **49**, nr. 11, noiemb. 1983, p. 1174—1177.

G.G.

Mărimea particulelor de nichel în catalizatorii de nichel-alumină şi influenţa ei asupra hidrogenării propenei. A fost studiată hidrogenarea propenei pe catalizatori Ni/Al_2O_3 preparaţi prin procedeul cu alcoxid. Concentraţiile de nichel în catalizator au fost 0,39, 0,78, 3,96 şi 13,96% — grav. Mărimea particulelor de Ni metalic în catalizator a fost stabilită cu ajutorul unui microscop electronic cu transmisie. S-a constatat că viteza de hidrogenare a propenei creşte cu descreşterea mărimii particulelor de metal, ceea ce a fost interpretat prin presupunerea că reacţia ar avea loc preferenţial pe atomii de nichel localizaţi pe muchiile şi/sau vîrfurile cristalitelor. Se discută de ce aceşti atomi ar fi mai activi la hidrogenare.

TAKAI, Y., UENO, A. şi KOTERA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 10, oct. 1983, p. 2941—2944.

B.B.

Mecanismul şi selectivitatea oxidării propenei la acroleină în prezenţa unor catalizatori de oxizi micşti de Bi/Mo. Oxidarea selectivă a propenei la acroleină, pentru fabricarea acidului acrilic după procedeul în două etape, cu acroleina drept produs intermediar, are loc în prezenţa unor catalizatori de oxizi micşti de Bi/Mo, ca o reacţie paralel-consecutivă. În funcţie de compoziţia catalizatorilor de oxizi micşti de Bi/Mo, selectivitatea reacţiei de oxidare a propenei este dependentă de presiunea parţială iniţială a oxigenului. Scăderea selectivităţii la creşterea presiunii parţiale a oxigenului poate fi explicată în lumina ipotezei că, atunci cînd presiunea parţială de oxigen creşte, este prezent, pe lîngă oxigen legat atomar, şi oxigen molecular chemosorbit, care oxidează acroleina la acid acrilic. Prin acidul acrilic, ca urmare a protonării propenei π-alil-chemosorbite, echilibrul este deplasat în direcţia propenei π-chemosorbite şi ca urmare, selectivitatea pentru formarea acroleinei scade. Pentru verificarea ipotezei, autorii au studiat cinetica pe doi catalizatori de oxizi micşti de Bi/Mo de compoziţii diferite, la care s-a putut observa dependenţa selectivităţii de presiunea parţială a oxigenului. S-a urmărit, de asemenea, influenţa acidului acrilic cît şi a acidului acetic asupra selectivităţii.

KRIPYLO, P., HAGEN, K., KLOSE, D. şi KHUAT MINH TU, Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr, 2, febr. 1984, p. 58—61.

E.B.

Descompunerea 2-butanolului catalizată de oxid de fier şi de oxizi micşti conţinînd fier. Într-o lucrare anterioară, autorii au comunicat formarea butanului la descompunerea 2-butanolului cu catalizator Fe_2O_3. În prezenta lucrare a fost studiată această descompunere folosind sistemele catalitice Fe_2O_3—TiO_2, Fe_2O_3—ZrO_2 şi Fe_2O_3—ZnO, obţinute prin metoda coprecipitării. S-a constatat că activităţile şi selectivităţile acestor sisteme catalitice variază cu partenerul cu care Fe_2O_3 este combinat, cu conţinutul de Fe_2O_3 din sistem şi cu temperatura de reducere a catalizatorului. Cu sistemul catalitic Fe_2O_3—ZrO_2, produsul principal de reacţie este metil—etil—cetona, conversia 2-butanolului fiind maximă la temperatura de reducere de 400°C. S-a observat de asemenea formare de butan la temperaturi de reducere în domeniul 250—500°C, formarea maximă fiind la 350°C. Cu catalizatorul Fe_2O_3—ZnO (2/1), produsul principal de reacţie este tot metil-etil-cetona, conversia 2-butanolului descrescînd cu creşterea temperaturii de reducere. Formarea maximă de butan este la o temperatură de reducere a catalizatorului de 300—500°C. Cu catalizatorul Fe_2O_3—TiO_2 (7/3) conversia 2-butanolului este independentă de temperatura de reducere, dar raportul metil—etil—cetonă/butene se modifică la schimbări de temperatură. Formarea maximă de butan se observă la o temperatură de reducere de 400°C; ea este, însă, mai mică decît la ceilalţi doi catalizatori. Mecanismul reacţiei de formare a butanului a fost stabilit cu ajutorul unor experienţe cu trasori. Se conclude că butanul se formează după un mecanism care include o substituţie nucleofilă de ordinul unu (S_N1) a OH^- de către H^- provenit prin dehidrogenarea butanolilor.

JIN, T., HATTORI, H. şi TANABE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 11, noiem. 1983, p. 3208—3215.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Separarea prin extracţie a unor elemente a pămînturilor rare cu ajutorul unei soluţii de diantipirilmetan, în prezenţa ionilor de perclorat. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a ionilor de lantan, praseodim, holmiu, yterbiu şi luteţiu, cu ajutorul unei soluţii de diantipirilmetan (DAM), în prezenţa de ioni perclorat. Analiza se efectuează din soluţii apoase de azotaţi a pămînturilor rare, avînd o concentraţie de $1-5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, în care se adaugă o soluţie 2M perclorat de sodiu şi care se supune la extracţie cu o soluţie de DAM în cloroform. Extra-

cția pămînturilor rare în faza organică se realizează în proporție de 98—100% pentru lutețiu și yterbiu, în timp ce celelalte elemente rămîn practic total în faza apoasă.

PEATNIȚKI, I. V., GAVRILOVA, E. F. și MAKARCIUK, T. L., Ucr. Him. J., **48**, nr. 11, noiem. 1983, p. 1189—1192.

G.G.

Determinarea vanadiului în feronichel prin extracție și polarografiere. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a cantităților mici de vanadiu în feronichel, care se bazează, în prima etapă, pe extracția ionilor de vanadiu (V) cu dibromoxichinolină, urmată, în etapa a doua, de determinarea polarografică a complexului extras în toluen. Complexul vanadiului cu dibromoxichinolină dă o undă anodică de oxidare avînd valoarea $\varphi_{1/2} = 0{,}6$ V. Curentul limită este direct proporțional cu concentrația vanadiului din soluție. Metoda propusă este suficient de precisă, iar limita de determinare este de 0,06 mg vanadiu în 25 ml.

GRIGORIEVA, M. F., TERAN LENGARAN, E. F. și TERKOVNITSKAIA, N. A., Izv., Vissih Ucebn Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 12, dec. 1983, p. 1426—1428.

G.G.

Metode titrimetrice și spectrometrice pentru determinarea oxalatului. Proprietățile unice, cum sînt aciditatea, capacitatea de reducători și de agenți de chelare, ale acidului oxalic și ale oxalaților determină utilizarea lor pe scară largă în industrie și chimia analitică. Oxalații apar de asemenea și în multe sisteme biologice. Această largă răspîndire impune găsirea unor metode simple, precise și rapide de determinare a oxalaților. Autorii au pus la punct metode titrimetrice și spectrometrice pentru evaluarea unor microcantități de oxalați. În cadrul metodelor titrimetrice s-a utilizat Tl(III) ca oxidant și s-a determinat taliul (I), redus prin oxidimetrie cu ajutorul bromatului de potasiu. Prin metoda spectrofotometrică s-a măsurat densitatea optică a taliului (III) la 260 nm în prezența HC 10,1M și $HClO_4$ 1M. S-au descris de asemenea o serie de metode fotochimice și redox pentru evaluarea oxalaților în prezența unui număr de acizi carboxilici.

SAGI, S. R., RAO, K. A, și RAO, M. S. P., Can. J. Chem., **61**, nr. 12, dec. 1983, p. 2795—2798.

T.S.

O nouă derivatizare pentru determinarea spectrofotometrică a grupelor carboxilice. Se descrie o nouă derivatizare pentru determinarea spectrofotometrică a grupelor carboxil. Reactivul este dietilanilinofosfitul, care este preparat in situ din dietilclorofosfit și anilină. Cu ajutorul acestui reactiv, acizii carboxilici sînt transformați cantitativ în carboxanilide, care posedă proprietăți spectrofotometrice favorabile (λ_{max} circa 242 nm; $\varepsilon = 14.000$). Prin această metodă a fost determinată o mare varietate de acizi grași și acizi biliari. Reacția ducînd la derivatul cromoforic este completă în decurs de 60 minute, la 100°C, utilizînd butironitril ca solvent. Determinarea spectrofotometrică este efectuată în acid clorhidric 0,1 N în soluție etanolică, unde excesul de reactiv este descompus, iar absorbanța slabă a anilinei protonate dă o corecție redusă pentru proba oarbă. Deviațiile standard relative obținute prin această metodă sînt cuprinse între 0,82 și 1,59%. Se discută de asemenea și posibilitatea extinderii utilizării reactivului și utilizarea potențială a altor derivați de anilină și de amine aromatice în cromatografie.

GÖROG, S. și RÉNYEI, M., Acta Chim. Hung., **115**, nr. 1, ian. 1984, p. 65—70.

A.W.

Analiza de creme și loțiuni, avîndu-se în vedere îndeosebi produsele de protecție contra soarelui. Se descrie mai întîi analiza cremelor și loțiunilor prin saponificare. Fracțiunile nesaponificabile și saponificabile, cît și fracțiunea acidă apoasă sînt analizate apoi prin cromatografie de gaze. Fără saponificare, separarea poate fi efectuată prin cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC) utilizînd coloane cu silicagel ca fază staționară și *n*-hexan/acetat de etil (97:3) ca fază lichidă. Hidrocarburile, esterii unor acizi grași, trigliceridele și alcooli grași pot fi separați între ei și de emulgatori pe bază de agenți tensioactivi neionici etoxilați, după care pot fi determinați cantitativ. În aceleași condiții pot fi identificate și determinate și substanțele absorbante de lumină UV din creme și loțiuni. Aceasta poate avea loc într-o singură etapă de lucru, montînd în serie un spectrofotometru UV/viz. și un refractometru diferențial. Pentru separarea și determinarea substanțelor absorbante în UV din preparatele de bronzare solubile în apă se utilizează de asemenea metoda prin HPLC: în acest caz, însă, se lucrează cu o coloană cu fază inversă și cu metanol/apă (40:60) drept eluant.

KÖNIG, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 1, ian. 1984, p. 37—41.

A.W.

Despre practica filtrării digitale a spectrelor. Scopul prelucrării digitale a spectrelor este atenuarea domeniului de zgomot și reliefarea totală sau parțială a domeniului de informații în spațiul k. Procedeele prelucrării digitale posedă caracteristici de frecvență în spațiul k fie rigide, fie variabile, dependente de parametrii spectrali. Spectrul experimental și procedeul de prelucrare trebuie considerați ca o unitate. În practică sînt utilizabile numai procedee, ale căror caracteristică de frecvență sînt armonizate celei a spectrului de prelucrat. Pentru spectroscopia în IR este avantajos în multe cazuri filtrul optimal după Wiener-Kolmogorov. Aceasta acționează atît în sensul unei îmbunătățiri a raportului dintre semnal și zgomot, cît și în sensul unei măriri a capacității de rezoluție. A fost elaborată o serie de alte procedee de netezire și de desfășurare, care în parte se află în stadiul unor utilizări de rutină. Caracteristicile lor de frecvență pot fi interpretate ca aproximații mai mult sau mai puțin exacte ale filtrului optimal. Prelucrarea digitală a spectrelor furnizează pentru anumite scopuri un cîștig de informații ce poate fi considerat cantitativ.

HINZE, D. și FRIEDRICH, M., Z. Chem., **24**, nr. 1, ian. 1984, p. 9—18.

A.W.

Optimizarea metodelor analitice pentru amestecuri multicomponente bazate pe cromatografie în fază lichidă de înaltă performanță cu ajutorul unei tehnici folosind patru solvenți. Cu ajutorul unei tehnici ce implică utilizarea a patru solvenți, ca bază pentru optimizarea separării de substanțe active din preparatul Cardiotensin, se obține o metodă care permite utilizarea rațională a solvenților. (Preparatul Cardiotensin conține drept componente: clohidrat de Bupranolol, Bemetizid și Triamteren).
Utilizarea metodică a diferenței de selectivitate a solvenților din faza mobilă: apă, metanol, acetonitril și tetrahidrofuran constituie condiții optime pentru determinarea cantitativă a componentelor cu ajutorul cromatografiei în fază lichidă de înaltă performanță. Substanțele active conținute de Cardiotensin pot fi optim separate astfel și determinate cantitativ. Între rezultatele eficienței obținute se înscriu: o mai rapidă tratare a probei, valori — K' optimizate, reducerea cantității de solvenți și a timpului de analiză, reducerea uzurii coloanelor utilizate în cromatografia de lichide de înaltă performanță.

WACHTER, W., SCZEPANIK, B., GOTTMANN, G. și CORDES, G., Pharm. Ind., **45**, nr. 10, oct. 1983, p. 1000—1003.

M.M.

Determinarea semimicro a fenilefrinei în prezența produselor sale de degradare. Deși stabilitatea clorhidratului de fenilefrinei a mai fost studiată, reacția dintre aceasta și N-bromsuccinimidă este pentru prima dată raportată. Studiul stoichiometric al acestei reacții reliefează că un mol de clorhidrat de fenilefrină reacționează cu 3 moli de N-bromsuccinimidă. Procesul are loc în următoarele etape: succinimida este izolată prin cromatografie în strat subțire și identificată; clorhidratul de fenilefrină este oxidat ușor sub efectul agenților oxidanți pentru a se obține *m*-hidroxibenzaldehidă, formaldehidă și metilamină; primul component este bromurat cu ajutorul N-bromsuccinimidei

ce permite obținerea *p*-brom-*m*-hidroxibenzaldehidei. Cercetîndu-se reacția dintre fenilefrină și N-bromsuccinimidă pentru determinarea primeia în stare pură s-a ajuns la concluzia că ea poate fi aplicată și la determinarea fenilefrinei în prezența compușilor săi de degradare fără a necesita o separare cromatografică. Metoda este simplă, rapidă și potrivită pentru determinarea semimicro a fenilefrinei în cîteva soluții ale medicamentului obținut prin sinteză, sau din probe stocate la temperatură ridicată și sub influența luminii.

EL NASSER OSSMAN, A. R. și EL ZAHABI, M., Pharm. Ind., 45, nr. 10. oct. 1983, p. 1007—1010.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Inserția fluorsulfaților de brom în grafit. Acțiunea fluorsulfatului de brom asupra grafitului conduce la sinteza mai multor compuși de inserție noi. Prin inserția fluorsulfatului de brom la temperatură ambiantă rezultă, într-o etapă, compusul $C_{12}BrSO_3F$, în timp ce la temperaturi mai ridicate ($\approx$110°C) se formează de preferință compusul $C_{20}BrF(SO_3F)_2$. Oxidarea $C_{12}BrSO_3F$ cu $S_2O_6F_2$ conduce la compusul $C_{16}Br(SO_3F)_3$. Se poate inversa această reacție prin tratarea produsului obținut cu un exces de brom. Solvoliza $C_{12}BrSO_3F$ în acid trifluormetil sulfuric în exces conduce la formarea trifluormetilsulfatului de grafit, $C_{12}SO_3CF_3$. Natura compușilor formați în prima etapă a fost confirmată prin spectrometrie Raman și de raze X.

KARUNANITHY, S. și AUBKE, F., Can. J. Chem., 61, nr. 12, dec. 1983, p. 2638—2642.

T.S.

Structura cristalină și electronică a peliculelor nestoichiometrice de CO_3-xO_4. Amestecul de suboxid—oxid de cobalt se utilizează drept catalizator în procese catalitice heterogene, produsul fiind caracterizat printr-o activitate deosebit de ridicată. S-a stabilit că peliculele de CO_3—xO_4, obținute prin piroliza soluțiilor de azotat de cobalt la temperaturi de 300—600°C, au o structură nestoichiometrică, care diferă de cea a probelor compacte. Structura cristalină a peliculelor este caracterizată prin deformarea tetragonală a structurii rețelei cubice de tipul spinelilor. A fost determinată structura electronică a peliculelor de Co_3—xO_4, care manifestă o activitate catalitică superioară față de cea a probelor compacte.

BELOVA, I. D., ROGHINSKAIA, I. E. și VENEVTEV, I. N., J. Neorg. Him., 28, nr. 12, dec. 1983, p. 3009—3012.

G.G.

Sistemul $PbWO_4-SrWO_4$. S-a stabilit recent că soluțiile solide de wolframați pe bază de metale bivalente prezintă o serie de proprietăți optice valoroase, concomitent cu o bună rezistență mecanică. Prin analiza complexă a sistemului binar $PbWO_4-SrWO_4$, s-a determinat că în diagrama acestuia există o serie continuă de soluții solide de substituție. Sinteza compușilor cu formula generală $Pb_{1-x}Sr_xWO_4$ s-a realizat prin omogenizarea unei șarje formate dintr-un amestec de oxid de plumb, oxid de wolfram și carbonat de stronțiu, urmată de sinterizarea acesteia la temperaturi de 600—1150°C, timp de 30—40 ore.

LAIȘEVTEVA, N. A., TKACENKO, E. V. și JURAVLEV, V. D., J. Neorg. Him., 28, nr. 12, dec. 1983, p. 3137—3140.

G.G.

Reacția azbestului crisotil cu clorura de titan(III). Fibrele de azbest sînt utilizate ca armături în fabricarea industrială a unor materiale din ciment, plastice și hîrtie. Pentru îmbunătățirea interacțiunilor chimice între fibră și matrice, în cele mai multe cazuri se procedează la o pretratare chimică a fibrelor de azbest. Autorii descriu produsele de reacție ale azbestului crisotil cu triclorura de titan(III), în mediu organic și apos. În mediu apos, se constată că aciditatea titaniul(III) este suficient de puternică pentru a cauza lixivierea crisotilului. Încercările efectuate în mediu organic indică faptul că specia $Ti^{III}Cl_n$, $n\leqslant 2$, se găsește legată chimic de fibră. În cazuri extreme s-a reușit să se fixeze pînă la 3% (p/p) titan pe fibră, fără să se distrugă structura fibroasă. Produsele de reacție au fost caracterizate prin analiză termogravimetrică diferențială, în IR, microscopie electronică, rezonanță electronică paramagnetică și microanaliză elementară.

COZAC, D., BARBEAU, C. ș.a., Can. J. Chem., 61, nr. 12, dec. 1983, p. 2753—2760.

T.S.

Cercetarea proprietăților trimetafosfimaților de titan și de zirconiu prin metoda termogravimetrică. Sărurile metalice polimerizate ale acidului trimetafosfimic prezintă o ridicată stabilitate termică și o bună adeziune la sticlă și ceramică, fiind utilizate drept cleiuri, sticle speciale, precum și pentru acoperiri de protecție. S-au cercetat prin metoda termogravimetrică procesele care au loc prin încălzirea trimetafosfimaților de titan și de zirconiu, în domeniul temperaturilor cuprinse între 20 și 1000°C. S-a stabilit că procesul de distrugere termică a materialelor cercetate are loc în trei etape succesive, iar produsele finale ale descompunerii sînt pirofosfații de titan și de zirconiu.

BELIAKOV, V. N. și BORTUN, A. I., Ucr. Him. J., 49, nr. 11, noiemb. 1983, p. 1127—1132.

G.G.

Transformarea structurii porilor oxidului de aluminiu activ în timpul activării termice. Folosind un model stocastic s-au urmărit schimbările care au loc în structura poroasă a oxidului de aluminiu activ, folosit drept suport pentru catalizatori în decursul activării termice a acestuia, la temperaturi cuprinse între 773 și 1173 K. S-a stabilit experimental că sinterizarea cristalelor primare de Al_2O_3 decurge în conformitate cu mecanismul proceselor consecutive și necesită o energie de activare mai mică decît procesul de sinterizare a cristalelor secundare. S-a stabilit rolul dăunător al impurităților organice asupra caracteristicilor materialelor suport pe bază de Al_2O_3.

KUBICEK, M., Chem. Prüm., 33(58), nr. 11, noiemb. 1983, p. 563—567.

G.G.

Studii în domeniul complecșilor peptidelor metalelor tranziționale, 9. Complecșii de cupru(II) de tripeptide cu conținut de histidină. Autorii au studiat complecșii de cupru(II) ai tripeptidelor cu conținut de histidină, ai glicil-histidil-glicinei (GlyHisGly), ai glicil-glicil-histidinei (GlyGlyHis) și ai L-piroglutamil-L-histidil-L-prolinamidei (TRF), precum și ai esterului metilic al dipeptidei de L-piroglutamil-L-histidin (PGHME), prin metode *p*H-metrice și spectrofotometrice. Ei au constatat că GlyHisGly formează, similar cu glicil-L-histidina, un complex $CuAH_{-1}$, dar la concentrații mici se pot forma și complecși 1:2. În cazul GlyGlyHis, formarea particulei $CuAH_{-2}$ cu stabilitatea preferențială este exclusivă, cu TRF și cu PGHME se formează de asemenea complexul $CuAH_{-2}$ Catena laterală de prolinamidă a TRF nu participă la coordinație. Deprotonizarea și (cu excepția GlyGlyHis) coordinația grupei de imidazol-NH a catenei laterale imidazolice se realizează în ordinea următoare: GlyHisGly>GlyHis>PGHME>TRF>GlyGlyHis.

FARKAS, E., SÓVÁGÓ, I., KISS, T. și GERGELY, A., Magy. Kém Folyóirat, 89, nr. 12, dec. 1983, p. 548—553.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă sinteză a α-metilen-γ-butirolactonelor. Mulți compuși de origine naturală sau sintetică conțin o parte de α-metilen-γ-butirolactonă. Cu toate eforturile de a sintetiza această unitate structurală nu s-a ajuns să se realizeze o metodă de mare selectivitate. Autorii au stabilit o metodă nouă pentru obținerea structurii. Procesul cuprinde reorganizarea ciclului de metil-1-(dimetilaminometil)ciclopropancarboxilați (obținuți din aducți olefină-dibromcarbenă) cu o concomitentă eliminare a grupei amino. Urmează tratarea metil-1-(dimetilaminometil) ciclo-

propancarboxilatului cu iodură de trimetilsilil şi apoi o distilare termolitică. Sinteza se efectuează în condiţii neutre şi anhidre şi se caracterizează prin înaltă regio- şi stereoselectivitate.

SAIMOTO, H., NISHIO, K., YAMAMOTO, H., SHINODA, M., HIYAMA. T. şi NOZAKI, H., Bull. Chem. Jpn., 56, nr. 10, oct. 1983, p. 3093—3098,

E.B.

Spectrele de masă ale unor sulfurani spirobiciclici. S-a studiat comportarea spectrometrică a difenildiaciloxispirosulfuranului (Ia) şi a zece compuşi înrudiţi, prin tehnici de spectrometrie de masă, de joasă şi înaltă rezoluţie. Ionii moleculari ai acestor compuşi suferă a fragmentare cu uşurinţă şi în mod selectiv. La diarildiaciloxispirosulfurani, căi tipice sînt formarea ionului $ArCO_2S^+$ şi — ca proces competitiv — eliminarea de CO_2 din ionul molecular. Specia ionică foarte reactivă formată în această din urmă reacţie se stabilizează prin eliminarea în continuare de CO_2 sau SO. Prezenţa substituentului la grupa (grupele) arilică(e) influenţează considerabil viteza acestor procese. Înlocuirea uneia din grupele —COO— în scheletul spiro printr-o grupă $-CH_2O-$ sau $-CONCH_2-$ duce la apariţia unor procese speciale de rearanjare. Pe baza comportării observate, se poate trage concluzia că, în ionii moleculari ai acestor compuşi, sarcina pozitivă este localizată, cu o mare probabilitate, în imediata vecinătate a atomului central de S şi astfel atomul de sulf devine centrul de reacţie în fragmentarea primară. Procesele de fragmentare implică descreşterea valenţei atomului de sulf şi duc la produse ionice stabile, avînd, probabil structuri ciclice condensate. Structura inelară condensată a unuia din cele mai frecvente tipuri de ioni, special $[M-2CO_2]^+$ a fost confirmată prin metodele MIKES şi CA MIKES.

BIHARI, M., TAMÁS, J., KAPOVITS, I. şi RÁBAI, J., Acta. Chim. Hung., 115, nr. 1, ian. 1984, p. 39—51.

A.W.

Studii cu privire la sinteze de validamicine. 9. Sinteze unor izomeri racemici de validoxilamina A. Validamicinele, izolate din *Streptomyces higroscopicus* varietatea *limoneous*, sînt un amestec complex de antibiotice noi, aminociclitolice, care conţin o singură grupă amino legată de doi ciclitoli separaţi avînd catene ramificate. Componenta cea mai importantă şi mai activă este validamicina A (*1*). Hidroliza lui *1* cu acid sulfuric conduce la validoxilamina A (*2*) şi D-glucoză. Compusul *2* (care are compoziţia N-[(1S)-(1,4,6/5)-3-hidroximetil-4,5,6-trihidroxiciclohex-2-enil]-(1S)-(1,2,4/3,5)-2,3,4-trihidroxi-5-(hidroximetil) ciclohexilamină nu este numai o parte de aglicon a lui *1*, ci şi o unitate structurală a validamicinelor C,D, E şi F. Ca o parte a studiului privind sinteza totală a lui *1* şi a substanţelor înrudite, se descrie în articolul prezentat sinteza stereoselectivă a doi izomeri racemici ai lui *2*, şi anume validoxilamina A „inversă" şi 1'-epivalidoxilamina A, în vederea elucidării relaţiei structură—activitate la acest tip de pseudodizaharidă. Pentru sinteza validoxilaminei A s-a făcut o reacţie de cuplare între DL-validamina protejată şi bromurile de alil adecvate, precursori ai părţii de ciclitol nesaturat, cu catenă ramificată. Diastereoizomerii racemici rezultaţi pot fi separaţi prin cromatografie pe gel de silice. Validoxilamine A optic pure ar putea fi obţinute dacă în loc de racemat se folosesc validamine optic active.

TOYOKUNI, T., OGAWA, S. şi SUAMI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 10, oct. 1983, p. 2999—3004.

E.B.

Sinteza şi activităţile biologice ale derivatului tri-L-alaninic al hidrazidei acidului izonicotinic. Derivatul tri-L-alaninic se sintetizează trecînd prin etapa de obţinere a diciclohexilcarbodiimidei N-hidroxisuccinimidei cuplînd o tripeptidă protejată la azot la hidrazida acidului izonicotinic. Condensarea N-(*terţ.*-butiloxicarbonil(tri-L-alaninei la funcţia hidrazidică a hidrazidei acidului izonicotinic într-un amestec de dimetilformamidă şi diclormetan, urmată de scindarea acidolitică a grupării aminice protectoare a intermediarului obţinut conduce la un conjugat antibiotic peptidic. Diclorhidratul derivatului L-alaninic al hidrazidei acidului izonicotinic a fost identificat prin spectrul de rezonanţă magnetică nucleară cu C^{13}. Concentraţia minimă de inhibare a hidrazidei acidului izonicotinic nu se îmbunătăţeşte prin derivatul peptidic şi experimentele competitive cu 2-alanină demonstrează că hidrazida acidului tri-L-alanil izonicotinic nu foloseşte sistemul de transport peptidic. Hidrazida acidului izonicotinic şi derivatul său tripeptidic posedă aceeaşi activitate împotriva micobacteriei patogene neantagonizîndu-se.

BRÜCKNER, H., JUNG, G., WERNER, R. G. şi APPEL, K. R., Arzneim. Forsch./Drug Res. ,33(II), nr. 12, dec. 1983, p. 1630—1633.

M.M.

Sinteza şi studiul activităţii unui nou medicament neuroleptic, un analog tiofenic al tadaminei. Din seria unor noi medicamente psihotrope a fost sintetizată (±) 6-*trans*-8 b, 9,10,11,12,13-*trans*-13a-octahidro-5H-7-tia-12a-azabenzo[fnaft] [1,2,3,-c,d] azulena, analog tiofenic al taclaminei (QM = 7184). Sinteza este următoarea:
Prin acilarea 1,4-aminometil-9-10-dihidro-4H-benzo[4,5] ciclohepta[1,2-b] tiofenului cu γ — valerolactonă se obţine o hidroxiamidă care, prin dublă ciclizare (trecînd prin faza de reacţie Bishler-Napieralski cu pentaclorură de fosfor), formează o sare iminică. Reducerea acesteia cu borhidrură de sodiu permite obţinerea compusului QM-7184. Forma bazică cristalizează în cristale prismatice, galbene şi poate fi recristalizată din hexan. Clorhidratul este incolor şi mai puţin mirositor decît substanţa cristalină descompunîndu-se la 200°C; poate fi recristalizat din etanol. Testările biologice reliefează că noul compus este mai puternic comparativ cu neurolepticele haloperidol şi butaclamol.

ARRILAS, E., VEGA, S., BENITO, , FERNANDEZ-TOME, M. P şi del RIO, J., Arzneim.-Forsch./Drug Reş, 33 (II), nr. 10, oct. 1983, p. 1417.—1421.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Posibilităţi şi probleme cu privire la sinteza de procese. La sinteza unui proces se cunosc în prealabil atît „imput"-ul (ce materii prime stau la dispoziţie) cît şi „output"-ul (ce rezultă şi în ce cantităţi) şi se caută răspunsul la problema care este procesul şi care sînt condiţiile din industrie în stare să realizeze legătura dintre input şi output, adică trebuie să se umple golul între informaţia cu privire la o reacţie chimică şi procedeul optim aferent. Sarcina unei sinteze de proces este alegerea dintre diferite alternative selecţionate ale unor căi de reacţie, inclusiv dezvoltarea concepţiei de inginerie chimică cea mai adecvată. În cadrul unei dezvoltări de proces, care este alcătuită din trei etape — sinteza de proces (concepţia procesului), analiza şi optimizarea procesului, alegerea procesului (hotărîrea/evaluarea) — sinteza de proces poate fi considerată ca partea cea mai creatoare a celor trei activităţi principale. Cea mai mare problemă a sintezei de proces constă în înnodarea automatizată a operaţiilor elementare într-o structură optimă. În articol se dau exemple de posibilităţi referitoare la sinteze de procese, împreună cu realizarea lor metodologică, şi se examinează unele probleme legate de acestea, în parte nerezolvate.

ERDMANN, H. H., KUSSI, J. şi SIMMROCK, K. H., Chem.-Ing.-Tech. 56, nr. 1, ian. 1984, p. 32—41.

E.B.

Limitarea domeniului de valabilitate a regimurilor de reacţie pentru descrierea proceselor de transfer de masă gaz—lichid cu reacţie. Descrierea transferului de masă de la faza gazoasă într-o fază lichidă, unde se produce o reacţie, reprezintă o problemă complexă. Pentru aplicarea în practică s-a recurs la simplificări care au condus la cunoscutele modele ale lui Astarita, regim cinetic, regim de difuziune, regim al reacţiei lente, respectiv rapide.Pentru aceste regimuri s-au obţinut expresii analitice pentru calcularea vitezei de transfer de masă. De mare interes este de

aceea domeniul de valabilitate a acestor regimuri. Aceasta se poate realiza cu o diagramă B—Ha, unde indicele volumetric B, ca raport între întregul volum de lichid şi volumele straturilor limită, poate fi exprimat în lumina teoriei filmului; Ha reprezintă numărul Hatta şi se referă la raportul între stratul limită de lichid, la saturare maximă, şi cantitatea maximă de substanţă transportată prin difuziune. Prin introducerea unei variabile proporţionale cu ordinul de reacţie, procedura poate fi aplicată şi la reacţii de ordinul zero la unu.

NAGY, E., BLICKLE, T. şi UJHIDY, A., Chem. Tech. (Leipzig), 36. nr. 1, ian. 1984, p. 15—19.

E.B.

Hidrodinamica curentului gaz—lichid într-o coloană cu talere din sită, în echicurent descendent. Coloanele prevăzute cu talere din sită, care funcţionează în echicurent descendent de gaz şi lichid, prezintă o mare productivitate, sînt simple şi compacte. S-a cercetat într-o instalaţie experimentală regimul de circulaţie a curentului bifazic (gaz—lichid) prin talere executate din site şi s-au determinat valorile rezistenţelor hidraulice în coloană. Cercetările s-au efectuat în regim de dispersie şi în regim de emulsie. Au fost deduse ecuaţiile care descriu regimul hidrodinamic din coloanele de tipul celei experimentate.

MATROZOV, V. I., UTKIN, V. A. şi STEPANOV, A. M., Izv. Vîşşih Ucebn Zavadonii, Him. i Him. Technol., 26, nr. 12, dec. 1983, p. 1494—1498

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţarea proprietăţilor de filtrare a fluorurii de calciu prin adăugarea în timpul filtrării a unor substanţe străine. La îmbogăţirea continuă a unor gaze reziduale ce conţin acid fluorhidric, cu ajutorul unor suspensii de făină de calcar, respectiv de hidroxid de calciu, rezultă un precipitat fin dispersat de fluorură de calciu, care se separă greu prin filtrare, producînd perturbări în procesul de prelucrare a produselor secundare. Prin folosirea unor agenţi de floculare, respectiv prin adaosuri de electroliţi, se poate îmbunătăţi stabilitatea la aglomerare, respectiv creşterea particulelor. Autorii au testat în acest scop sulfatul de sodiu (Na_2SO_4), fosfatul trisodic ($Na_3PO_4.12H_2O$) şi fosfatul diacid de sodiu ($NaH_2PO_4.H_2O$). Ca metode de testare au fost efectuate măsurători de turbiditate spectrocolorimetrice, analize de sedimentare şi cercetări asupra filtrabilităţii. S-a constatat că fiecare substanţă în parte măreşte filtrabilitatea suspensiilor de CaF_2, acţiunea cea mai bună avînd-o sulfatul de sodiu. Acţiunea favorabilă s-a constatat şi la adăugarea de amestecuri binare sau ternare ale acestor substanţe, rezultate optime obţinîndu-se la raporturi molare ale adaosurilor faţă de fluorură de calciu de 10^{-1} pînă la 10^{-2}.

EWERT, G., HEINZ, D. şi ENGELMANN, Ch., Chem. Tech. (Leipzig). 36, nr. 1, ianu. 1984, p. 26—29.

E.B.

Influenţa diferiţilor factori asupra transformării sulfatului de calciu semihidrat în dihidrat, în soluţii de acid fosforic. S-a cercetat procesul de transformare a $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ în $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, atît în vederea perfecţionării procesului de fabricare a acidului fosforic de extracţie, cît şi pentru elucidarea unor aspecte teoretice ale procesului industrial. S-a stabilit că în procesul de extracţie a acidului fosforic din apatite, în prezenţa unui mic exces de ioni de calciu, la concentraţii ale acidului fosforic de 33—36% P_2O_5 şi la temperaturi de 70—80°C, sulfatul de calciu semihidrat se transformă relativ repede în dihidrat. În soluţii mai diluate (sub 20% P_2O_5), la temperatura de 60°C, transformarea $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ în $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se realizează total într-un interval de timp mai mic de opt ore.

HAMSKII, E. V., BOGATÎRENKO, A. S., LEBEDEV, S. I. ş.a. J. Pricl. Him., 56, nr. 12, dec. 1983, p. 2649—2653.

G.G.

Purificarea iodului prin topire sub un strat de acid sulfuric. S-a experimentat un procedeu modern de purificare avansată a iodului tehnic, prin topire într-un reactor, sub un strat de acid sulfuric. Faţă de procedeul clasic de purificare a iodului prin sublimare, noul procedeu prezintă avantajul unui consum de energie de 4 ori mai mic. Condiţiile optime de lucru sînt: temperatura 145—150°C; raportul iod: acid sulfuric = 1:1; durata topirii — 3 ore. În aceste condiţii, prin purificarea iodului cu un conţinut de 90% I_2, s-a obţinut un produs finit cu un conţinut de 99,6—99,8% I_2.

TIHONENKO, I. V., MESSIGA, L. I., ROMANKO, N. E. ş.a., Him. Prom., nr. 12, dec. 1983, p. 31—32.

G.G.

Procedee pentru producerea triclorurii de aluminiu anhidre. Triclorura de aluminiu anhidră, $AlCl_3$, se utilizează drept catalizator în industria petrochimică şi în sinteza organică, pentru producerea de produse superficial-active şi de materiale semiconductoare, în industria hîrtiei ş.a. În prezent principalele procedee industriale, aplicate pe plan mondial pentru producerea $AlCl_3$, sînt: clorurarea aluminiului topit sau în stare de pulbere şi clorurarea oxidului de aluminiu pur în strat fluidizat. Se descriu procedeele arătate şi se arată că procedeele de clorurare a bauxitelor şi caolinelor nu sînt economice, fiind legate de rezolvarea problemelor complexe de purificare a $AlCl_3$ de elementele însoţitoare conţinute în materiile prime.

STUDNICKI, M. şi CHAJDUGA, A., Chemik (R.P.P.), 36, nr. 11, noiem., 1983, p. 281—284.

G.G.

Elaborarea unei noi scheme tehnologice şi de aparate pentru producerea amofosului granulat din pulpe acide evaporate. Într-o instalaţie experimentală industrială cu capacitatea de 600 kg/oră produs finit, s-a cercetat procesul de evaporare şi granulare a pulpei amonizate pînă la un raport molar $NH_3/H_3PO_4 = 0{,}5—0{,}6$. Pulpa s-a evaporat pînă la un conţinut de umiditate de 8—10% şi apoi s-a introdus în stare pulverizată într-un reactor tubular rotativ, în care avea loc uscarea finală şi granularea. Se dă schema instalaţiei experimentale, care s-a exploatat în condiţii bune.

KONONOV, A. V., BRODSKII, A. A., GRIŞAEV, A. G., Him. Prom. nr. 12, dec. 1983, p. 23—24.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Formularea agenţilor de spălare şi curăţire lichizi, de înaltă concentraţie. Cifrele de producţie din Europa şi America de Nord arată că ponderea produselor de mare concentraţie este în continuă creştere. În situaţia actuală, cînd problemele energetice şi de protecţie a mediului ambiant sînt tot mai importante, tolerabilitatea produselor care ajung în cantităţi mari în mediul înconjurător reprezintă un criteriu primordial. În articol se arată că, în principiu este posibil să se producă agenţi de spălare şi curăţire lichizi cu o concentraţie de peste 35% ingredienţi activi, un rol decisiv jucînd solubilitatea produselor introduse. În special în sectorul agenţilor de spălare a veselei predomină tensidele anionice şi aici utilizarea alcansulfonatului secundar prezintă avantaje faţă de cea a dodecilbenzensulfonatului. Dar şi în domeniul detergenţilor lichizi, la care tensidele neionice, anionice şi săpunul se folosesc aproximativ în aceeaşi măsură, printr-o solubilitate mai bună a părţii anionice se poate realiza o creştere a conţinutului total de ingredienţi activi sau se poate micşora fracţiunea de agenţi hidrotropi. La agenţii de spălare industriali importanţa tensidelor anionice este mai mică, dar solubilitatea tensidelor anionice poate dobîndi şi aici o importanţă crescîndă, dacă prin adăugarea unor cantităţi mai mari de electroliţi se atinge limita de solubilitate. Pentru detergenţii industriali se folosesc frecvent în exclusivitate tenside neionice, care trebuie să prezinte anu-

mite proprietăţi de spumare şi de umectare. De aceea, pot interveni probleme de solubilitate, pentru a căror rezolvare se recurge la mijlocitori de solubilizare specifici, activi şi în formulări cu un conţinut ridicat de electroliţi.

ANTWERPEN, W. şi TRAUTMANN, M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **110**, nr. 2, 9 febr. 1984, p. 35—40.

A.W.

MEDICAMENTE

Evaluarea comparativă a maltozei ca excipient pentru comprimarea directă. Proprietăţile fizice şi caracteristicile maltozei iniţiază studierea utilizării sale în comprimarea directă. Parametrii fizici ai pulberii de lactoză: distribuţia mărimii particulelor şi structura acestora, caracteristicile de adsorbţie, echilibrul conţinutului în umiditate, suprafaţa specifică, densitatea şi porozitatea, precum şi caracteristicile de comportare a acesteia în timpul procesului de comprimare directă (curgere, compactare) au fost analizate comparativ cu cele ale altor excipienţi: Avicel şi Lactoză. S-a constatat că: distribuţia mărimii particulelor se adaptează bine comprimării directe; deşi viteza de curgere nu este tot atît de mare ca în cazul lactozei, nu ar constitui o problemă, avînd în vedere curgerea liberă şi normală a maltozei; nu prezintă nici o problemă de stabilitate fizică în legătură cu evaporarea apei; viteza mare de compactare, care uşurează prima etapă în procesul comprimării.

MICHOEL, A., ROMBAUT, P. şi KINGET, R., Pharm. Ind., **45**, nr. 9, sept. 1983, p. 892—896.

M.M.

Prepararea şi evaluarea în vitro a unor sisteme de captare a maleatului de Mepiramină — — Carbopol 934 cu eliberare controlată. Produsele de captare a maleatului de mepiramină obţinute prin trei metode pot fi considerate ca un tip de sistem de includere în care moleculele de polimer sînt menţinute în contact intim, în stare de agregare, captînd moleculele de substanţă medicamentoasă. În timpul procedeului de captare, pe măsură ce sistemul polimeric este agregat, moleculele de medicament sînt captate în agregatele formate. Agregarea în unele sisteme formate poate fi cauzată de adăugarea de molecule de substanţă medicamentoasă care scade grosimea stratului ionic difuz de polimer şi astfel uşurează agregarea materialului polimeric; în cazul altor sisteme formate, agregarea se datoreşte acidifierii dispersiei alcalinizate de polimer — medicament care cauzează precipitarea Carbopolului din sarea sa de sodiu gelifiată, cu o captare simultană a moleculelor dispersate de medicament; iar în cel de-al treilea caz, cauza agregării constă în formarea unui complex insolubil dintre polivinilpirolidonă şi Carbopol cu captarea simultană a moleculelor de substanţă medicamentoasă în acest complex. Se constată că difuziunea reprezintă factorul care contribuie în cea mai mare măsură la eliberarea substanţei medicamentoase din comprimatele preparate din diferite sisteme de captare, în primele 2,5 ore, în timp ce eliberarea substanţei medicamentoase din zonele gelifiate după 3,5 ore se datoreşte combinaţiei de procese de difuziune şi epuizare. Carcateristicile fizice ale comprimatelor obţinute din sisteme diferite de captare sînt prezentate tabelar, iar rezultatele analizelor cedării substanţei active sînt reprezentate grafic.

SALIB, N., ABD EL-FATTAH, S. şi EL-MASSIK, M., Pharm. Ind., **45**, nr. 9, sept. 1983, p. 902—906.

M.M..

Studii privind viteza de dizolvare a unor agenţi orali hipoglicemici din adsorbate medicamentoase pe montmorilonit. Avînd în vedere că substanţele medicamentoase hipoglicemice orale: clorpropamidă, tolbutamidă şi acetohexamidă, au o solubilitate redusă, deci o viteză de dizolvare limitată, s-a încercat îmbunătăţirea acestui ultim parametru prin fixarea acestora pe montmorilonit, ca material adsorbant. Testîndu-se dizolvarea adsorbatelor de clorpropamidă, tolbutamidă şi acetohexamidă pe montmorilomit la 37°C şi 100 rot./min utilizînd acid clorhidric 0,1 N sau tampon fosfat ($pH = 7{,}4$) s-a constatat că viteza de dizolvare este considerabil mai mare în comparaţie cu viteza de dizolvare a substanţelor pure, crescînd direct proporţional cu mărirea cantităţii de material adsorbant, ceea ce arată că în timpul echilibrării cu solvent organic are loc un proces de adsorbţie reversibil. Agenţii hipoglicemici testaţi au fost acizi slabi care în solventul organic de echilibrare utilizat nu poartă nici un fel de sarcină electrică. Mulţi compuşi neutrii interacţionează cu diferite tipuri de argile prin adsorbţie fizică. Legăturile implicate în asemenea tip de adsorbţie pot fi de la forţele van der Waals slabe pînă la legături de hidrogen intermediare, şi chiar interacţiuni ion-dipol. În plus, montmorinolitul are o structură sub formă de reţea care permite argilei să se hidrateze în mediu apos. Pe măsură ce particulele de argilă se dispersează în acest mediu, medicamentul slab adsorbit poate fi deplasat de la suprafaţa argilei trecînd rapid în soluţie.

BORAIE, N. A., NAGGAR V. F. şi ELGAMAL, S. S. Pharm. Ind., **45**, nr. 10, oct. 1983, p. 1014—1016.

M.M.

Factori de influenţă asupra proprietăţilor comprimatelor obţinute prin granulare în strat fluidizat. În vederea studierii influenţei unor factori, ca: adăugarea de agent activ de suprafaţă, conţinutul în umiditate al granulelor, concentraţia de lubrifiant, asupra proprietăţilor comprimatelor, au fost măsurate o serie de parametri, ca: diametrul porilor comprimatelor preparate prin granulare în strat fluidizat în legătură cu porozitatea acestora şi rezistenţa la rupere; cantitatea de apă necesară umflării comprimatelor în vederea dezagregării şi timpul necesar de penetrare a acesteia; cantitatea de apă preluată de comprimat şi viteza de absorbţie a apei; timpul necesar pentru o dezagregare completă. Măsurătorile, care au loc la temperatura camerei, au dat o imagine a proprietăţilor de dezagregare a acestora şi au relieţat că: adăugarea de laurilsulfat de sodiu ca agent activ de suprafaţă anionic, în proporţie de 1%, influenţează textura comprimatului şi afectează mecanismele de penetrare şi dezagregare; creşterea cantităţii de umiditate în granule nu afectează proprietăţile mecanice ale comprimatelor şi modul lor de dezagregare, deşi îmbunătăţeşte penetrarea apei; mărirea concentraţiei de stearat de magneziu, ca lubrifiant, conduce la o creştere a timpilor de dezagregare a comprimatelor, deşi penetrarea apei este ceva mai mare. Atît efectul conţinutului în umiditate, cît şi cel al concentraţiei de lubrifiant nu modifică mecanismul prin care se dezagregă comprimatele.

KOSKOVA EL ARINI, S. şi POLDERMAN, J., Drugs Made in Germany, **26**, nr. 4, 1983, p. 205—211.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Vopsele de fond elastice, de grosime mare, aplicate prin electroforeză catodică. În decursul anilor 1978—1982, electroforeza catodică s-a dezvoltat ca unul din cele mai importante procedee pentru depunerea de fond pe caroserii, dezvoltare mai accentuată în S.U.A. decît în Europa şi Japonia. Pe baza experienţelor obţinute cu acest procedeu sînt căutate noi metode de lăcuire cu scopul de a creşte calitatea şi productivitatea, la care se adaugă puncte de vedere legate de consumul de energie şi de poluare a mediului înconjurător. Primele procedee care au ţinut seamă de aceste cerinţe au fost aşa-numitele procedee „Reverse" după care, în prima etapă, se depunea vopseaua pe partea exterioară a caroseriei de automobile, iar în a doua etapă, pe partea interioară. Procedeul de depunere prin electroforeză catodică a vopselelor de fond de grosime mare prezintă avantajul depunerii vopselei concomitent pe suprafaţa exterioară şi cea interioară a caroseriei. Foile prezintă bune proprietăţi mecanice şi tehnologice şi o bună comportare la penetrare.

ARLT, K., STREITBERGER, H. J. şi JOSTEN, K. H., Farbe Lack, **90**, nr. 3, mart. 1984, p. 162—167.

E.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Purificarea apelor reziduale de zinc cu ajutorul complecşilor organofosforici. În producţia unei serii de diazoderivaţi rezultă ape reziduale cu un conţinut de zinc cuprins între 20 şi 130 g/l. Deoarece limita maximă admisibilă a conţinutului de zinc din apele ce se trimit în instalaţiile de purificare biologică este de 10 mg/l Zn, s-au cercetat posibilităţile unei purificări avansate cu ajutorul complecşilor organofosforici. Cele mai bune rezultate s-au obţinut prin utilizarea, drept agent de purificare, a acidului nitriltrimetilfosfonic (randamentul de extracţie al zincului de 99,3%) şi a acidului glicinbismetilfosfonic (randament de extracţie peste 97%). Nămolurile rezultate din precipitare se pot valorifica ca microîngrăşăminte.

ARSENOVA, L. D., ZELMANOVA, I. A., LATÎŞEV, I. M. ş.a. Him. Prom., nr. 12, dec. 1983, p. 18—19.

G.G.

Procese din industria chimică mai acceptabile pentru mediul înconjurător. În industria chimică există tendinţa să se dirijeze astfel procesele încît consumurile de materii prime şi de energie să fie minime, randamentele optime şi produsele secundare şi reziduale cedate mediului înconjurător să fie în cantităţi cît mai mici. Procesele se bazează pe valorificarea industrială a reacţiilor de echilibre chimice, dintre care deseori se desfăşoară mai multe concomitent. Ca urmare, la cele mai multe procese chimice, pe lîngă produse dorite apar şi produse nedorite. Tendinţei unei perfecţiuni cît mai înaintate a proceselor industriale i s-a alăturat cunoaşterea limitării resurselor de poluare a mediului înconjurător — aer, apă suporturi de materii prime şi de energie — intensificată de presiunea crescîndă, politică şi economică, a costurilor de energie şi de materii prime, precum şi a costurilor legate de introducerea produselor străine şi dăunătoare în mediul înconjurător. În articol se discută o serie de posibilităţi care să permită unor procedee industriale să fie mai puţin dăunătoare pentru mediul înconjurător. Au fost luate exemple cu privire la procedee care să scadă încărcarea atmosferei cu gaze reziduale (fabricarea acidului sulfuric după procedeu cu dublu contact, arderea gazelor reziduale, purificarea catalitică a acestora), precum şi la procedee pentru micşorarea poluării apelor reziduale (la fabricarea oxidului de propilenă, a clorhidrinei, procedeul oxiran pentru epoxidarea propenei). Tot în acest sens sînt discutate procedee care folosesc schimbători de ioni în locul catalizatorilor acizi (la oligomerizarea izobutenei, obţinerea metil-*terţ*-butil-eterului, hidratarea izobutenei, prepararea bisfenolului A). Tot pentru diminuarea poluarii apelor reziduale poate fi aplicată şi biotehnologia în turnuri a lui Bayer AG. Discutarea modului în care pot fi diminuate influenţele asupra mediului înconjurător ale diferitelor procese şi îmbunătăţite economicitatea acestora a fost făcută pe baza rezultatelor înregistrate la Bayer AG.

SWODENK, W., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 1, ian. 1984, p. 1—8.

E.B.

Leipziger Messe

2—8 Septembrie 1984

Deutsche Demokratische Republik

PENTRU COMERŢ INTERNAŢIONAL ŞI PROGRES TEHNIC
Un motto care reprezintă un întreg program,

CU TRADIŢIE:

Tîrgul de la Leipzig înseamnă comerţ de peste 800 ani.

CU CALITATE:

Expozanţi din domeniul chimiei din 22 ţări prezintă pe aproximativ 20 000 m² o valoroasă ofertă. Varietatea domeniilor facilitează schimbul de experienţă şi afaceri cu ramuri industriale colaterale.

CU VAD COMERCIAL:

Numai R.D.G. iniţiază, tratează sau încheie două treimi din tranzacţiile sale de comerţ exterior cu ocazia Tîrgului de la Leipzig.

CU KNOW-HOW:

Conferinţele de specialitate şi simpozioanele pentru aplicaţii practice permit îmbogăţirea cunoştinţelor specialiştilor.

VĂ PUTEŢI CONVINGE SINGURI!

Permise şi informaţii puteţi obţine la O.N.T. Carpaţi sau la Reprezentanţa comercială de pe lîngă ambasada R.D.G. în R.S.R., strada Dumbrava Roşie, nr. 4, Bucureşti.
O.N.T. Carpaţi organizează călătorii pentru grupe de experţi cu participare gratuită la vizitarea Tîrgului cu ghizi specializaţi şi la conferinţele de specialitate.

PUBLICOM

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304